



الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية العلوم

قسم الفيزياء

اصطناع جمة سيراميكية فائقة الناقلية ودراسة خصائصها البنيوية والكهربائية

دراسة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في فيزياء المادة الكثيفة

إعداد

رشا محمد يوسف

بإشراف

أ.د. ناصر سعد الدين

أستاذ في قسم الفيزياء

جامعة البعث

د. عبلة الزعبي

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

جامعة البعث

2022-1443

جامعة البعث

Syrian Arab Republic
Al-Baath University
Faculty of Science
Department of Physics



Synthesis of Superconducting Ceramic System and Study its Structural and Electrical Properties

A Thesis Submitted for Doctorate Degree in Physic of Dense Matter

By

Rasha .M. Yousef

Supervised By

Prof.Dr. Nasser Saad Al-Din

Dr. Abla Al-Zoubi

1443 - 2022

University of Al-Baath

ملخص

تمّ في هذا البحث تحضير مركّب يتميّز بناقلية فائقة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المعروفة باسم $YBCO(123)$ ومن خلال استبدال الكوبالت بالنحاس تمّ دراسة جملة المركّبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ حيث $x = 0.02, 0.04, 0.06$ ، بالإضافة إلى مركّبات الـ $YBCO$ المشابة بمنغنيت النحاس $YBCO(x \text{ wt\% CMO})$ بتركيزات منخفضة $x = (0.1, 0.3) \text{ wt\%}$ وبتراكيز مرتفعة $x = (1, 3) \text{ wt\%}$ بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكاسيد المعادن Y_2O_3 و CuO و Co_3O_4 و Mn_2O_3 وملح كربونات الباريوم $BaCO_3$. تمّ تدخين المركّبات المحضّرة عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 850°C إلى 930°C لمدة 6 ساعات. تمّ دراسة بعض الخصائص البنيوية للمركّبات باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD ومطابقة الأطوار الناتجة باستخدام برنامج Match3!. تمّ دراسة السلوك الحراري للمركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA. تبين من خلال تحليل أطياف انعراج الأشعة السينية أنّ جملة الـ $YBCO$ المحضّرة عند الدرجة 875°C تتبلور ببنية رباعية ومجموعة تناظر $P4/mmm$ وثوابت شبكة بلورية $a = b = 3.8652 \text{ \AA}$ و $c = 11.5578 \text{ \AA}$. وُجد أنّ الدرجة المثلى لاصطناع جملة الـ $YBCO$ التي تتميّز بصفة الناقلية الفائقة هي الدرجة 930°C الموافقة للبنية المعينية القائمة من نمط البرفسكايت perovskite ومجموعة تناظر فراغية $Pmmm$ ، وثوابت شبكة بلورية $a = 3.8167 \text{ \AA}$ و $b = 3.8753 \text{ \AA}$ و $c = 11.6528 \text{ \AA}$. أكّدت الحسابات البنيوية ونتائج المطابقة باستخدام برنامج Match3! ومنحنيات التحليل الحراري التفاضلي حدوث تحوّل طوري $T \rightarrow O$ عند زيادة درجة التلدين من 875°C إلى 930°C . أظهرت المحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ تحوّل طوري $O \rightarrow T$ عند كلّ نسب الاستبدال المدروسة بينما حافظت التراكيب

المشابة بمركب CMO على الطور المعيني القائم. وُجد أنّ محتوى الأكسجين لعَيّنات المحلول الصلب كان أكبر من 7 وأنّ المركّبات كانت ضمن منطقة الإشابة العالية في حين كان محتوى الأكسجين في التراكيب المشابة بمنغنيت النحاس مستقر بقيم مساوية تقريباً لـ 7. بيّنت الحسابات البنيوية تناقص في حجم الحبيبات لجميع المركّبات المحضّرة مع زيادة النسبة x . أظهرت قياسات $(R - T)$ أنّ المركّب النقي يتحوّل إلى ناقل فائق عند الدرجة $T_c = 86.2^\circ K$. لم تُظهر المحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ ذات البنية الرباعية ناقليّة فائقة عند أيّة نسبة استبدال وكانت المقاومة الكهربائية لها تابع من الدرجة الثانية لدرجة الحرارة. أظهرت مقاومة المركّبات النقية والمشابة بمنغنيت النحاس عند التراكيز $(0 \leq x \leq 0.3)wt\%$ تابعة خطيّة لدرجة الحرارة فوق درجة حرارة التحوّل. تناقصت درجة حرارة التحوّل بشكل تدريجي مع زيادة نسبة الإشابة بالمركّب CMO . سلكت التراكيب المشابة بتراكيز $x = (1, 3)wt\%$ سلوك نصف ناقل في الحالة العادية وكانت درجة حرارة تحوّلها أخفض من درجة حرارة الأزوت السائل. ظهر أثر مايسنر بشكل واضح لدى العيّنات النقية والمشابة بمنغنيت النحاس عند التراكيز $(0 \leq x \leq 0.3)wt\%$.

Abstract

The synthesis of the superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound and the solid solutions of $YBCO$ by substitution Cobalt with Copper where ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) and the $YBCO(x \text{ wt\% } CMO)$ composites with low and high CMO concentrations was done by Solid State Reaction Method. Y_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , Mn_2O_3 and $BaCO_3$ were used as precursors. The compounds were annealed at various temperature ranging from 850°C to 930°C for six hours. The structure of prepared compounds was studied by X-ray powder diffraction XRD and matched by Match3! Software. The thermal characteristics were studied by differential thermal analysis DTA. X-ray diffraction patterns showed that the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound prepared at 875°C crystalize with tetragonal structure and lattice constant $a = b = 3.8652 \text{ \AA}$, $c = 11.5578 \text{ \AA}$. The space group of symmetry is $p4/mmm$. It was found that the optimum temperature of synthesis of the superconducting $YBCO$ system is 930°C corresponding to the orthorhombic structure of the perovskite type with lattice constant $a = 3.8167 \text{ \AA}$, $b = 3.8753 \text{ \AA}$, $c = 11.6528 \text{ \AA}$. The space group of symmetry is $pmmm$. Structural calculations, matching results with Match3! and DTA curves confirmed $T \rightarrow O$ phase transition with increasing of annealing temperature from 875°C to 930°C . The solid solutions $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ showed that the $O \rightarrow T$ phase transition had occurred at all studied substitution ratios, while $YBCO(x \text{ wt\% } CMO)$ composites maintained the orthorhombic phase. It was found that the oxygen content of the solid solution samples was higher than 7 and that the compounds were within the overdoped regime, while the oxygen content of the $YBCO(x \text{ wt\% } CMO)$ composites was approximately 7. The grain size of all the prepared compounds decreased with the increase of x ratio. (R-T) measurements

showed that the transition temperature of pure compound was $T_C = 86.2^\circ K$. $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ solid solutions did not exhibit superconductivity at any substitution ratio and their electrical resistance was a second order function of temperature. The resistance of the pure and doped compounds at concentrations $(0 \leq x \leq 0.3)$ wt% showed a linear dependence of the temperature above the transition temperature. The transition temperature gradually decreased with the increase in the CMO concentrations. The doped compounds with concentrations of $x=(1,3)$ wt% exhibited a semiconducting behavior in the normal state and their transition temperature was lower than that of liquid nitrogen. The pure and doped compounds at concentrations $(0 \leq x \leq 0.3)$ wt% showed the Meissner effect.

II	ملخص
XIII	فهرس الأشكال
XXI	فهرس الجداول
XXIV	اختصارات ورموز
XXVII	مصطلحات أساسية
1	• الفصل الأول: مقدمة نظرية
3	1-1 المقدمة
8	2-1 أهمية البحث وأهدافه
8	1-2-1 أهمية البحث
9	2-2-1 هدف البحث
10	3-1 الأبحاث السابقة
18	4-1 الناقلية الفائقة في الأكاسيد المختلطة
20	5-1 الخصائص الفيزيائية للمواد الأولية المستخدمة في هذا البحث وطرائق تحضيرها
20	1-5-1 أكسيد الإتريوم Y_2O_3 Yttrium Oxide
21	2-5-1 أكسيد النحاس CuO Copper Oxide
22	3-5-1 كربونات الباريوم $BaCO_3$ Barium Carbonate
23	4-5-1 أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 Manganese Oxide
25	5-5-1 أكسيد الكوبالت Co_3O_4 Cobalt Oxide
27	• الفصل الثاني: أساسيات النواقل الفائقة
29	1-2 مقدمة
31	2-2 المميزات الأساسية لحالة الناقلية الفائقة
32	1-2-2 درجة الحرارة الحرجة (درجة حرارة التحول)
34	2-2-2 التابع الموجي لزوج كوبر
35	3-2-2 بارامتر الترتيب

36	4-2-2 عمق الاختراق
37	1-4-2-2 معادلات لندن - عمق اختراق لندن λ_L
38	5-2-2 طول الترابط - وحجم زوج كوبر
40	6-2-2 بارامتر جينزبورغ - لاندau k
41	7-2-2 الحقل المغناطيسي الحرج
44	8-2-2 التيار الحرج
45	9-2-2 مقاييس الطاقة
45	1-9-2-2 الفجوة الطاقية للاقتزان ($2\Delta p$)
46	2-9-2-2 فجوة طاقة ترابط ($2\Delta c$)
46	3-9-2-2 تصلب الطور Ω_{ph}
47	4-9-2-2 طاقة التكتيف
48	3-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني (type II) - خصائص الحالة المختلطة
51	1-3-2 الحقول الحرجة الدنيا والعليا
52	4-2 الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة
52	1-4-2 المقاومة الصفرية
53	2-4-2 أثر مايسنر
54	3-4-2 تكميم التدفق
55	4-4-2 تأثيرات جوسفسون
59	5-2 نظريات الناقلية الفائقة
59	1-5-2 نظرية BCS
60	2-5-2 نظرية جينزبرغ-لاندو (GL Theory)
60	3-5-2 نظرية إيريسكوف
62	4-5-2 شروحات تبعت نموذج إيريسكوف بعد اكتشاف النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة
63	1-4-5-2 تفسير إعاقه السائل الدوامي لسريان التيار في النواقل الفائقة عند درجات حرارة مرتفعة-قوة الاستعادة ..
63	2-4-5-2 سبب تأثير السائل الدوامي في مقاومة الناقل الفائق - قوة ماكنوس
65	• الفصل الثالث: الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة
67	1-3 مقدمة

69	2-3 النواقل الفائقة الكوبراتية
71	1-2-3 البنية البلورية للنواقل الفائقة الكوبراتية من نمط البرفسكايت
71	1-1-2-3 بنية البرفسكايت
72	2-1-2-3 البنية البلورية للنواقل الفائقة الكوبراتية من نمط البرفسكايت
75	3-1-2-3 البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, YBCO
78	2-2-3 البنية الالكترونية للمركبات الكوبراتية
83	3-2-3 المخططات الطورية العامة للنواقل الفائقة الكوبراتية
84	4-2-3 المخطط الطوري العام للنواقل الفائقة الكوبراتية المشابة بالثقوب
85	1-4-2-3 طور المغناطيسي الحديدي المضاد
86	2-4-2-3 طور فائق الناقلية
89	3-4-2-3 منطقة المعدن الغريب
90	4-4-2-3 منطقة سائل فيرمي
90	5-4-2-3 منطقة المجال الكاذب
92	3-3 تغير كثافة حوامل الشحنة (الإشابة)
94	4-3 العلاقات بين كثافة حوامل الشحنة ودرجة الحرارة الحرجة
97	• الفصل الرابع: تقنيات التوصيف وتحضير العينات
99	1-4 تقنيات التوصيف
99	1-1-4 تقنية انعراج الأشعة السينية XRD
101	2-1-4 برنامج Match3! لتعريف الأطوار ومطابقتها
102	1-2-1-4 مبدأ عمل البرنامج
102	1-1-2-1-4 قاعدة البيانات المرجعية
102	2-1-2-1-4 تحسين ريتفيلد
104	2-2-1-4 ميزات البرنامج
107	3-2-1-4 كيفية استخدام برنامج Match3!
107	1-3-2-1-4 المعالجة الأولية لبيانات انعراج الأشعة السينية
108	2-3-2-1-4 بحث - مطابقة
111	3-1-4 التوصيف الكهربائي

114	4-1-4 التحليل الحراري التفاضلي DTA
116	12-4 تحضير العينات Sample Preparation
116	1-2-4 المواد اللازمة لتحضير العينات
116	2-2-4 الأجهزة والأدوات المستخدمة في تحضير العينات
117	3-2-4 طرائق تحضير الأكاسيد المختلطة
117	1-3-2-4 الطريقة تفاعلات الاحتراق
118	2-3-2-4 طريقة تجفيف-تجميد
118	3-3-2-4 Sol-gel طريقة الـ
119	4-3-2-4 طريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي
119	5-3-2-4 طريقة الاصطناع الحراري المائي
121	4-2-4 المراحل العملية لتحضير العينات
121	1-4-2-4 تحضير العينات النقية $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
121	2-4-2-4 تحضير عينات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$
122	3-4-2-4 تحضير المركب $CuMn_2O_4$
122	4-4-2-4 تحضير عينات التركيب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CuMn_2O_4$
123	5-4-2-4 كبس (ضغط) العينات وتشكيلها
126	6-4-2-4 تلدين العينات
129	• الفصل الخامس: النتائج والمناقشة
131	1-5 دراسة الخصائص البنيوية
131	1-1-5 دراسة الخصائص البنيوية للمواد الأولية $Y_2O_3, CuO, BaCO_3, Mn_2O_3, Co_3O_4$
131	1-1-1-5 أكسيد الإتريوم Y_2O_3
133	2-1-1-5 أكسيد النحاس CuO
135	3-1-1-5 كربونات الباريوم $BaCO_3$
137	4-1-1-5 أكسيد المنغنيز Mn_2O_3
138	5-1-1-5 أكسيد الكوبالت Co_3O_4
140	2-1-5 دراسة المركبات الناتجة بطريقة انعراج الأشعة السينية
140	1-2-1-5 تحديد درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

142 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ دراسة الخصائص البنيوية للمركب 2-2-1-5
148Match3! باستخدام برنامج $T \rightarrow O$ تحليل ودراسة الانتقال الطوري 3-2-1-5
152 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ دراسة تأثير استبدال الكوبالت بالنحاس على الخصائص البنيوية للمركب 4-2-1-5
دراسة تأثير الإشابة بمركب منغنيت النحاس $CuMn_2O_4$ على الخصائص البنيوية للمركب 5-2-1-5
162 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
162دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CuMn_2O_4$ 1-5-2-1-5
164 YBCO(x wt% CMO) دراسة الخصائص البنيوية للمركبات المشابة بمنغنيت النحاس 2-5-2-1-5
171 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ دراسة السلوك الحراري للمركب 2-5
173 قياس المقاومة الكهربائية كتابع لدرجة الحرارة للمركبات الناتجة. 3-5
173 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ النقي. قياس المقاومة الكهربائية للمركب 1-3-5
174 $YBa_2(Cu_3 - xCo_x)O_{7-\delta}$ الصلب 2-3-5
177 YBCO(x wt% CMO) للتراكيب 3-3-5
187دراسة أثر مايسنر للعينات النقية والمشابة بالكوبالت ومنغنيت النحاس في درجات الحرارة المنخفضة. 4-5
189الاستنتاجات
192التوصيات
193الأبحاث المنشورة
195ملحق I
207ملحق II
211المراجع

فهرس الأشكال
List of Figures

الرقم	الصفحة
	الفصل الأول
1-1	الرؤية التجريبية الأولى لظاهرة الناقلية الفائقة، يوضح الشكل البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها للزئبق من قبل Onnes عام 1911.
2-1	المخطط الزمني لتاريخ النواقل الفائقة.
3-1	بنية أكسيد الإتريوم.
4-1	بنية أكسيد النحاس.
5-1	بنية كربونات الباريوم.
6-1	توضع الذرات في بنية مركب أكسيد المنغنيز VI.
7-1	البنية البلورية لأكسيد الكوبالت Co_3O_4
	الفصل الثاني
1-2	تابعية المقاومة الكهربائية على درجة الحرارة، تشير T_c إلى درجة حرارة التحول إلى ناقل فائق.
2-2	مخطط توضيحي للتابع الموجي للنواقل الفائقة التقليدية، نصف قطر الزوج -100 nm (1000 nm) وطول الموجة 1 nm لذلك فإن نصف قطر الزوج يساوي مئات الأطوال الموجية (المقطع هنا يبين جزء صغير فقط)، تواتر الاهتزاز من رتبة $f = 10^{15} Hz$ $\left(\frac{2E_F}{h} \right)$
3-2	تمثيل تخطيطي للتوزيع الاحتمالي لزوج كوبر في الإحداثيات النسبية، تكون احتمالية الكترينين مقترنين عظمى عندما يكون محصلة القوى بين الإلكترونين هي قوة تجاذبية تامة.
4-2	اختراق الحقل المغناطيسي لعينة ناقل فائق، λ هي عمق الاختراق.

37	تأبعية عمق الاختراق على درجة الحرارة.	5-2
41	التغيرات المكانية لبارامتر الترتيب والحقل المغناطيسي عند السطوح البينية (a): نواقل فائقة من النمط الأول $k \gg 1$ (b): نواقل فائقة من النمط الثاني $k \gg 1$	6-2
42	تأبعية الحقل الحرج لدرجة الحرارة $H_c(T)$ في النواقل الفائقة <i>type I</i> . $H_c > H$ حالة ناقلية فائقة (حالة Meissner)، $H_{c1} < H$ حالة عادية (Normal state)	7-2
43	مخطط طوري مغناطيسي يوضح تأبعية H_{c1} ، H_{c2} لدرجة الحرارة في النواقل الفائقة من النمط الثاني <i>type II</i> . $H < H_{c1}$ حالة الناقلية الفائقة (حالة Meissner)، $H_{c1} < H$ حالة ناقلية فائقة (الحالة المختلطة)، $H \geq H_{c2}$ الحالة العادية.	8-2
43	دوامات الحالة المختلطة في النواقل الفائقة من النمط الثاني <i>type II</i> ، يشير اللون الرمادي إلى لب الدوامة حيث تكون حالة ناقل عادي والحقل المغناطيسي يخترق العينة بشكل كامل.	9-2
46	كثافة الحالات بالقرب من سوية فيرمي في الناقل الفائق	10-2
48	التغيرات المكانية للحقل المغناطيسي وبارامتر الترتيب للنواقل الفائقة من النوع <i>type II</i> داخل وخارج الدوامة حيث R هي المسافة من مركز الدوامة.	11-2
49	منحنيات التمهيط للنواقل الفائقة من النوع الثاني، (a) تأبعية التحريض المغناطيسي للحقل المغناطيسي الخارجي، (b) تأبعية التمهيط للحقل المغناطيسي الخارجي.	12-2
53	أثر مايسنر في النواقل الفائقة، $T < T_c$ يطرد الناقل الحقول المغناطيسية الضعيفة من داخله، $T > T_c$ يخترق الحقل الناقل دون ممانعة.	13-2
54	ظاهرة العومان في النواقل الفائقة.	14-2
55	ناقل فائق ذو ثقب.	15-2
56	الوصلة النفقية SIS.	16-2
57	رسم توضيحي لاضمحلال (تلاشي) بارامترات الترتيب ψ_1, ψ_1 خلال العازل في وصلة (ناقل فائق-عازل-ناقل فائق).	17-2

18-2	تشكل أزواج كوبر في الشبكة البلورية	59
19-2	المخطط الطوري المغناطيسي للنواقل الفائقة من النوع الثاني وفقاً لنموذج إيريسكوف	61
	الفصل الثالث	
1-3	خريطة درجات الحرارة الحرجة الأعلى المعروفة في أصناف مختلفة من المواد فائقة الناقلية. (a) النواقل الفائقة المعدنية والجزيئية. (b) النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة (الكوبرائيتية والقائمة على الحديد).	68
2-3	المخططات الطباقية للمركبات La_2CuO_4 و $YBa_2Cu_3O_7$.	70
3-3	نمط البرفسكايت.	71
4-3	البنى البلورية في المركبات الكوبرائيتية من نمط البرفسكايت (a) ثماني الوجوه (b) المستويات المربعة (c) الأشكال الهرمية (d) إحاطة خطية.	73
5-3	التوزيع الإلكتروني للنحاس في البنى البلورية للمركبات الكوبرائيتية المرتبطة بنمط البرفسكايت (a) حالة d^8 وتكافؤ النحاس $3+$ (Cu^{3+})، (b) حالة d^9 وتكافؤ النحاس $2+$ (Cu^{2+})، (c) $Cu(I): d^{10}s^1$ الالكترن في الطبقة الفرعية 4S غير متأين ليشكل Cu^+ وإنما يجب أن يشترك في تشكيل الرابطة التساندية.	74
6-3	(a) البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ و (b) البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_6$.	76
7-3	البنية الالكترونية في مستويات $Cu - O$ للمركبات الكوبرائيتية. تظهر المواقع الذرية والمستويات الذرية للنحاس باللون الأزرق، بينما تلك التي للاكسجين تكون باللون الأحمر. تنشطر السويات الذرية لشوارد النحاس Cu^{2+} وشوارد الاكسجين O^{2-} تحت تأثير حقل البلورة المكعبية لثماني الوجوه CuO_6 . يقلل تشوه Jahn-Teller التناظر من مكعبي إلى رباعي ويؤدي إلى انشطار السويات e_g و t_{2g} . يؤدي تهجين حالات النحاس والأكسجين إلى تشكيل العصابات الرابطة والمضادة للربط المفصولة جيداً مع كون الأخيرة نصف مملوءة.	79
8-3	توضيح تخطيطي لكثافة الحالات للمركبات الكوبرائيتية في حالة (a) حالة معدنية عند عصابة مضادة للربط نصف مملوءة مع $U = 0$ و (b) عازل Mott-Hubbard عندما $U \gg \Delta_{pd}$ و (c) عازل نقل الشحنة عندما $U \ll \Delta_{pd}$ و (d) عازل نقل	81

	الشحنة مع انشطار العصابة الرابطة إلى ثلاث حالات وحالة Zhang-Rice المفردة عند الاشابة. يتوافق اللون الأحمر مع الحالات المملوءة والأزرق مع الحالات الفارغة.	
84	المخطط الطوري العام للمركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة المشابة بالثقوب كتابع لدرجة الحرارة والاشابة بالثقوب p .	9-3
85	البنية ذات المغنطة الحديدية المضادة للمركب $YBa_2Cu_3O_6$. يتم الإشارة إلى التأثيرات التبادلية في المستوي $J_{ }$ وخارج المستوي J_1 و J_2 .	10-3
88	تمثيل الفراغ k للتوابع الموجية الزوجية المدارية للزوج المسموح بها بالنسبة للتناظر C_{4v} للمستويات CuO_2 في النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة.	11-3
89	تابعية المقاومة داخل المستوي لدرجة الحرارة بالنسبة للمركبات الكوبراتية في المناطق تحت الإشابة والإشابة المثالية والإشابة العالية. بالنسبة لحالة الإشابة المثالية يتم ملاحظة تابعية خطية، في حالة الإشابة العالية فإنه تم تسجيل تابعية تربيعية كما تتوقع نظرية سائل فيرمي.	12-3
91	المخططين الطورين المحتملان للمركبات الكوبراتية. الخط الأزرق هو خط طور المجال الكاذب والمنطقة الحمراء هي المنطقة فائقة الناقلية. (a) تتوافق مع سيناريو أزواج كوبر المشكلة و (b) إلى سيناريو الطور المنافس.	13-3
95	تابعية الاشابة لـ T_c . يتم تعليم مناطق الاشابة المختلفة من المخطط الطوري في الأعلى. يتوافق المنحني الأحمر مع العبارة العامة للمعادلة () بالنسبة لـ $T_{c,opt} = 93^\circ K$ و $p_{opt} = 0.16$ والنقاط هي قيم تجريبية للجملة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	14-3
	الفصل الرابع	1-4
99	جهاز انعراج الأشعة السينية	
103	تحسين ريتفيلد في برنامج Match3!	2-4
107	واجهة المستخدم لبرنامج Match3!.	3-4
108	تشغيل آلية المطابقة في برنامج Match3! والمرشحات المقترحة للمطابقة.	4-4
109	تشغيل آلية المطابقة في برنامج Match3! مع وجود بعض الإدخالات التي تشكل قيود لعملية المطابقة.	5-4

11	اختيار المرشحات بعد القيام بعملية المطابقة وظهور باقي المرشحات المنخفضة FOM بلون أحمر برتقالي.	6-4
11	التقرير النهائي من برنامج Match3! بعد اكتمال عملية المطابقة.	7-4
111	رأس القياس ومكوناته في جهاز قياس المقاومة الكهربائية	8-4
112	دائرة معالجة الإشارة ADS1115.	9-4
113	جهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة.	10-4
115	جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA.	11-4
124	قالب من الفولاذ النقي يعطي عينات على شكل أقراص بقطر 1cm	12-4
124	قالب من الفولاذ المقسى يعطي عينات بشكل متوازي مستطيلات أبعادها (6 – 8 – 30)mm	13-4
125	العينات النقية والمشاببة بعد عملية الكبس	14-4
125	العينات بعد تشكيلها وتجهيزها للإلصاق على حامل الدارة.	15-4
126	تغير لون المركب أثناء عملية الاصطناع $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (a) اللون الرمادي يشير إلى المركب $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ قبل التلدين واللون الأسود يدل على المركب بعد اكتمال عملية التلدين (b) ظهور اللون الأزرق عند الدرجة $875^{\circ}C$ الذي يشير إلى عدم تشكّل طور الناقل الفائق.	16-4
	الفصل الخامس	
131	طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الإتريوم.	1-5
133	طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس.	2-5
135	طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الباريوم.	3-5
137	طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 .	4-5
139	طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الكوبالت Co_3O_4	5-5

141	أطياف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ عند أزمنة و درجات حرارة مختلفة.	6-5
143	طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمّلدن عند الدرجة 875°C .	7-5
145	طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمّلدن عند الدرجة 930°C .	8-5
149	نتائج المطابقة لعينة YBCO المّلدنة عند الدرجة 875°C باستخدام برنامج Match3.!	9-5
151	نتائج المطابقة لعينة YBCO المّلدنة عند الدرجة 930°C باستخدام برنامج Match3.!	10-5
153	أطياف انعراج الأشعة السينية لمركّبات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ عند استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب مختلفة والمّلدنة عند درجة الحرارة 930°C .	11-5
156	عملية محاكاة غاوصية لقمم الانعراج ضمن المجال الزاوي $(68 - 71)^\circ$ للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ ، حيث نلاحظ اندماج القمم وإزاحتها مع زيادة النسبة x .	12-5
158	العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية ونسبة الاستبدال بالكوبالت في المركّبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$.	13-5
159	تغيرات حجم وحدة الخلية للمحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ تبعاً لنسبة الاستبدال x .	14-5
160	تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c للمركّبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ عند نسب متغيرة لـ x .	15-5
161	تأبعية حجم الحبيبات للنسبة x في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$.	16-5
162	طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuMn_2O_4$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمّلدن عند الدرجة 950°C .	17-5
164	أطياف انعراج الأشعة السينية للتراكيب المشابة بمركب CMO بنسب مئوية مختلفة والمّلدنة عند درجة الحرارة 930°C .	18-5

167	العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية ونسبة الإشابة في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$.	19-5
167	تغيرات حجم وحدة الخلية للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ تبعاً لنسبة الإشابة x .	20-5
168	تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة.	21-5
170	تابعية حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$.	22-5
170	تابعية نسبة المعينية القائمة للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$.	23-5
171	منحني التحليل التفاضلي الحراري DTA للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	24-5
173	تابعية المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	25-5
174	تابعية المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و للمحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم x المختلفة ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.	26-5
175	محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.02$.	27-5
176	محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.04$.	28-5
176	محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.06$.	29-5
177	تابعية المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.	30-5
180	تابعية المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBCO$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.	31-5
181	تابعية المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للتراكيب $YBCO(0.1 \text{ wt}\% CMO)$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.	32-5

181	تأبعية المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(0.3 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.	33-5
183	تغيرات T_c بدلالة p للمركب النقي والعينات المشابة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3) \text{ wt}\%$.	34-5
184	تأبعية المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(1 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$ مع محاكاة لسلوك المقاومة.	35-5
185	تأبعية المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(3\% \text{ wt CMO})$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$ مع محاكاة لسلوك المقاومة.	36-5
186	تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتركيب $YBCO(1 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ على المجال الحراري $(300 - 77)^\circ K$.	37-5
186	تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتركيب $YBCO(3 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ على المجال الحراري $(300 - 77)^\circ K$.	38-5
188	ظاهرة أثر مايسنر لأحد العينات فائقة الناقلية المحصورة.	39-5

فهرس الجداول
List of Tables

الرقم	الصفحة
	الفصل الثاني
1-2	قيم درجة الحرارة الحرجة لبعض النواقل الفائقة المعدنية (التقليدية). 32
2-2	قيم درجة الحرارة الحرجة لبعض النواقل الفائقة غير التقليدية. 33
	الفصل الرابع
1-4	النسب المولية وأوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير مركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ النقي. 121
2-4	النسب المولية وأوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير المركب $CuMn_2O_4$. 122
3-4	كتل المواد الأولية اللازمة لتحضير التراكيب $YBCO(x wt\% CMO)$ من أجل نسب الإشابة المختلفة. 123
	الفصل الخامس
1-5	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد الإتريوم المستخدم في الاصطناع 132
2-5	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد النحاس المستخدم في الاصطناع 134
3-5	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لكربونات الباريوم المستخدمة في الاصطناع 136
4-5	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 المستخدم في الاصطناع 138
5-5	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 المستخدم في الاصطناع 140

144	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المَلْدَن عند الدرجة 875°C .	6-5
146	قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المَلْدَن عند الدرجة 930°C .	7-5
147	ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المَلْدَن عند الدرجة 930°C ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية	8-5
148	حجم الحبيبات البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المَلْدَن عند الدرجتين 930°C و 875°C .	9-5
155	قيم كل من 2θ و (hkl) لمركبات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم x المختلفة (0.02, 0.04, 0.06) والمَلْدَن عند الدرجة 930°C .	10-5
157	مواقع القمم $2\theta^\circ$ والتعريض FWHM والشدة النسبية %Int التي تم الحصول عليها باستخدام المحاكاة الغاوصية للقمم.	11-5
158	قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لمركب YBCO النقي وللمحاليل الصلبة المحضرة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$.	12-5
159	قيم محتوى الأكسجين في المركب النقي والمحاليل الصلبة الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب مختلفة..	13-5
161	تأبعية حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ والمَلْدَن عند الدرجة 930°C	14-5
163	قيم $2\theta^\circ$ والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر للمركب $CuMn_2O_4$	15-5
165	قيم كل من 2θ و (hkl) للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ بنسب مختلفة (0.1%, 0.3%, 1%, 3%)	16-5

166	قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لمركب YBCO النقي وللتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.	17-5
168	قيم محتوى الأكسجين في المركب النقي والتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.	18-5
169	تأبعية حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ المملدة عند الدرجة 930°C .	19-5
172	الأفعال الحرارية الحاصلة على مركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ عند درجات الحرارة المختلفة ضمن المجال الحراري $(0-1000)^\circ\text{C}$.	20-5
179	قيم ΔT_c , T_c^{Offset} , T_c^{Onset} للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابهة $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.	21-5
182	قيم T_c , $R_0(^{\circ}\text{K})$, $R_0(^{\circ}\text{C})$, α للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابهة $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.	22-5
183	قيم سوية إشابة الثقوب p للمركب النقي والعينات المشابهة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3) \text{ wt}\%$	23-5
187	طاقة التنشيط وقيمة المقاومة الصفرية $R_0(^{\circ}\text{C})$ للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ بنسب إشابة $x = (1, 3) \text{ wt}\%$ على المجال الحراري $(77 - 300)^\circ\text{K}$	24-5

اختصارات ورموز

Abbreviations & Nomenclature

Abbreviation	المصطلح باللغة العربية	المصطلح باللغة الأجنبية
AF	الطور المغناطيسي الحديدي المضاد	Antiferromagnetic Phase
BCS Theory	نظرية الـ BCS	G.Barden & L.Cooper & Shrifffer Theory
GL Theory	نظرية جينزبرغ-لاندو	Ginzburg-Landau Theory
XRD	انعراج الأشعة السينية	X-ray diffraction
DTA	التحليل الحراري التفاضلي	Differential Thermal Analysis
TG	التحليل الحراري الوزني	Thermogravimetry
Exo	مفعول ناشر للحرارة	Exo-Thermal
Endo	مفعول ماص للحرارة	Endo-Thermal
XPS	مطياف الإلكترونات لأشعة-إكس	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
MRI	التصوير بالرنين المغناطيسي	Magnetic Resonance Imaging
NMR	الرنين المغناطيسي النووي	Nuclear Magnetic Resonance
FMRI	الرنين المغناطيسي الوظيفي	Functional Magnetic Resonance Imaging
ARPES	مطيافية الاصدار الضوئي	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
FTIR	مطيافية تحت الأحمر	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
LHC	مصادم الهدرونات الكبير	The Large Hadron Collider
ITER	المفاعل النووي الحراري التجريبي الدولي	International Thermonuclear Experimental Reactor
LTSC	النواقل الفائقة منخفضة درجة الحرارة	Low Temperature Superconductor
HTSC	النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة	High Temperature Superconductor

HTSC wire (1G)	سلك HTSC من الجيل الأول	HTSC wire (1G)
HTSC wire (2G)	سلك HTSC من الجيل الثاني	HTSC wire (2G)
<i>type I</i>	النواقل الفائقة من النوع الأول (التقليدية)	Conventional Superconductors
<i>type II</i>	النواقل الفائقة من النوع الثاني	Unconventional Superconductors
FWHM	عرض الشدة العظمى عند المنتصف	Full Width Half Maximum
<i>UHB</i>	عصابة هابرد الأعلى	Upper Hubbard Bond
<i>LHB</i>	عصابة هابرد الأدنى	Lower Hubbard Bond
$T \rightarrow O$	الانتقال الطوري من البنية الرباعية إلى البنية المعينية	Tetragonal-Orthorhombic Transition
<i>YBCO</i>		$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
<i>CMO</i>		$CuMn_2O_4$
<i>YBCO(x wt% CMO)</i>		$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(x \text{ wt\% } CuMn_2O_4)$
<i>Symbol</i>	<i>Meaning</i>	
<i>hkl</i>	Miller indices	
θ	Bragg's angle	
<i>L</i>	Grain Size	
E_a	Activation Energy	
$\psi(r)$	Order parameter	
T_c	Critical Temperature	
$T_{c,opt}$	Optimum Critical Temperature	
ΔT_c	Transition width	
I_c	Critical Current	
j_c	Critical Current Density	
H_c	Critical magnetic field	

H_{c1}	Lower critical field
H_{c2}	Upper critical field
λ_L	London Penetration Depth
ξ_{GL}	Coherence length
ξ	Cooper-pair size
k	Ginzburg-Landau parameter
C	Coupling constant
$2\Delta_p$	Pairing energy gap
$2\Delta_c$	Phase coherence energy gap
Ω_{ph}	Phase stiffness
p	Number of Holes in CuO_2
p_{opt}	Number of Holes that give $T_{c,opt}$
$2 + p$	Formal Valence of Copper

مصطلحات أساسية

Fundamental Terms

<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>	<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>
AC Josephson effect	أثر جوسفون المتناوب	Critical current density	كثافة التيار الحرج
Amplitude	سعة	Critical magnetic fields	الحقل المغناطيسي الحرج
Anions	أنيون	Critical Temperature	درجة الحرارة الحرجة
Band Theory	نظرية عصابات الطاقة	Cub Octahedral	ثمانى وجوه مكعبى
Big Bang	الانفجار العظيم	Cuprate Superconductors	النواقل الفائقة الكوبراتية
Block	وحدة بناء	DC Josephson effect	أثر جوسفون المستمر
Bose-Einstein statistics	إحصاء بوزه - أينشتاين	Diffusion	انتشار
Calculated pattern	طيف الانعراج المحسوب	Energy scales	مقاييس الطاقة
Cations	كاتيونات	Electron charge	شحنة الإلكترون
Ceramics	السيراميكيات	Electron mass	كتلة الإلكترون
Coherence length	طول الترابط	Electron pairing	الاقتزان الإلكتروني
Complex conjugate	المرافق العقدي	Electron mean free path	المسار الحر الوسطى للـ
Condensation energy	طاقة التكثيف	Experimental pattern	طيف انعراج تجريبي
Colossal magnetoresistance	المقاومة المغناطيسية الهائلة	Fermi-Dirac statistics	إحصاء فيرمي - ديراك
Cooper pairs	أزواج كوبر	Fermi surface	سطح فيرمي
Cooper-pair wave function	التابع الموجي لزوج كوبر	Fermi velocity	سرعة فيرمي
Coupling constant	ثابت الاقتزان	Frozen magnetic field	الحقل المغناطيسي المتجمد
Critical current	التيار الحرج	Ginzburg-Landau parameter	بارامتر جينزبورغ - لاندau

<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>	<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>
Gauss Fitting	محاكاة غاوصية	Pauli exclusions principle	مبدأ الاستبعاد لباولي
HTSC coils	ملفات التحريض فائقة الناقلية	Pairing energy gap	الفجوة الطاقية للاقتران
Hubbard model	نموذج هوبارد	Pairing interaction	التأثير المتبادل بين الأزواج
Jahn-Teller distortion	تشوه جان-تيلر	Pellet	أقراص
Josephson effects	أثر جوسفون	Perfect diamagnetism	مغناطيسية عكسية مثالية
Josephson current	تيار جوسفون	Phase	طور
Levitation effect	ظاهرة العومان	Phase coherence energy gap	فجوة طاقة ترابط الطور
Long-range phase coherence	ترابط طور طويل المدى	Phase stiffness	تصلب الطور
Magnus Force	قوة ماكنوس	phase fluctuations	ترجحات الطور
Magnetic flux quantum	التدفق الكمي المغناطيسي	Phonon	فونون
Magnetic penetration depth	عمق الاختراق	Pinning Forces	قوى التدبيس
Meissner effect	أثر مايسنر	Power lines	خطوط نقل الطاقة
Mixed Oxide	الأكاسيد المختلطة	Pseudo gap regime	منطقة المجال الكاذب
Mixed State	الحالة المختلطة	Qualitative analysis	التحليل النوعي
Mott insulator	عازل Mott	Quantitative analysis	تحليل كمي
Normal state	الحالة العادية للناقل	Quantization Flux	تكميم التدفق
Optimal Doping Level	سوية الإشابة المثالية	Quantum statistical postulate	الافتراض الإحصائي الكوانتي
Order parameter	بارامتر الترتيب	Refinement	تحسين أو صقل
Orthorhombicity	نسبة المعينية القائمة	Restoring Force	بقوة الاستعادة
Overdoped regime	منطقة الإشابة العالية		

<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>	<i>Terms</i>	<i>Meaning</i>
Second –order transition	تحول من الدرجة الثانية	Two-fluid model	نموذج المائع الثنائي
Sheets	صفائح	Tunneling junction	وصلات نفقية
Solid State Method	بطريقة الاصطناع الصلب	Underdoped	منطقة تحت الاشابة
Square planar	مستويات مربعة	Vacancy	فجوة
Square pyramidal	هرم رباعي	Viscosity	اللزوجة
Strange metal regime	منطقة المعدن الغريب	Vortices	دوامات
Supercurrents	التيارات الفائقة	Zero bias	عدم التحيز
Superconductivity	الناقلية الفائقة	Zero field	الحقل الصفري
Superconducting state	حالة الناقية الفائقة		
Transition temperature	درجة حرارة التحول		
The lower critical field	الحقل المغناطيسي الحرج الأدنى		
The upper critical field	الحقل المغناطيسي الحرج الأعلى		
The superconducting condensate	تكثيف الناقية الفائقة		

In order to create the living matter, Nature needed billions of years.

This experience is unique, and we must learn from it.

الفصل الأول

مقدمة نظرية

Theoretical Introduction

1-1 المقدمة

Introduction

2-1 أهمية البحث وأهدافه

Motivation of the study

3-1 الأبحاث السابقة

Previous Research

4-1 الناقلية الفائقة في الأكاسيد المختلطة

The Superconductivity in Mixed Oxide

5-1 الخصائص الفيزيائية للمواد الأولية المستخدمة في البحث وطرائق تحضيرها

The Physical Properties of the Raw Materials Used in the Research and their Preparation Methods

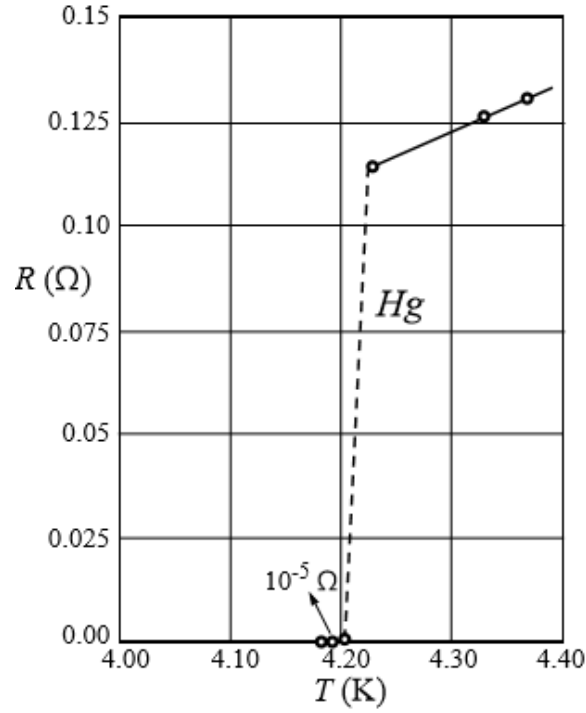
1-1 المقدمة Introduction

الناقلية الفائقة Superconductivity هي ظاهرة انعدام المقاومة الكهربائية في العديد من المواد عندما يتم تبريدها إلى درجة حرارة "حرجة". نعلم أن المقاومة الكهربائية تقل من فعالية الجهاز أو النظام المستخدم في أي تطبيق عملي ولذلك فإن تقليلها حتى الوصول إلى انعدامها بشكل كلي يعد أمراً شديداً الأهمية بحيث سيسمح بتوليد الكهرباء واستخدامها بكفاءة أكبر، بالإضافة لتحسين نقل الطاقة في جميع أنحاء العالم وإنشاء أنظمة حاسوبية أكثر قدرة.

كان يُعتقد لفترة قريبة أنّ الوصول إلى حالة الناقلية الفائقة يتطلب تبريد المواد إلى درجات حرارة منخفضة للغاية (تقريباً 180 تحت الصفر) وهذا ما يجعل من الصعب استخدامها في التطبيقات العملية. لذلك كان الهدف هو رفع درجة الحرارة الحرجة بحيث يمكن الحصول على ناقل فائق في درجة حرارة الغرفة مما يجعله أكثر ملائمة للاستخدام في مختلف الأجهزة.

بدأت الأفكار المبكرة للنواقل الفائقة من مشاهدات النواقل الفائقة التقليدية وهذه النواقل الفائقة هي معادن مألوفة وسبائك تقوم بنقل التيار الكهربائي دون مقاومة عندما تخفض درجة حرارتها إلى عدد من الدرجات بالقرب من الصفر المطلق وهذا ما اكتشف صدفة عندما طلب الفيزيائي الهولندي أونس (Kamerlingh Onnes) إلى أحد طلابه قياس الناقلية الكهربائية للزئبق وقدم الطالب تقريراً مفاده أن المقاومة تتلاشى عندما تقل درجة حرارة العينة إلى $4.2^{\circ}K$ كما هو موضح في الشكل (1-1). أعاد أونس الطالب إلى المختبر لاكتشاف الخطأ المرتكب للحصول على هذه النتائج المختبرية وبعد عدة محاولات لم يتم اكتشاف الخطأ المزعوم وعندها أيقن العالم أنهم قاموا باكتشاف تاريخي وذلك حصل عام 1911. استمرت أبحاث أونس حتى عام 1913 عند حصوله على جائزة نوبل في الفيزياء لاكتشافه ظاهرة الناقلية الفائقة وأبحاثه في مجال فيزياء درجات الحرارة المنخفضة. كان هذا الاكتشاف ممكن فقط بسبب التميع الناجح لغاز الهليوم، والذي يصل إلى نقطة الغليان عند $4.2^{\circ}K$.

يبين الشكل (1-1) تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة لمعدن الزئبق التي تم الحصول عليها من قبل العالم أونس.



الشكل (1-1): الرؤية التجريبية الأولى لظاهرة الناقلية الفائقة، يوضح الشكل البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها للزئبق من قبل Onnes عام 1911.

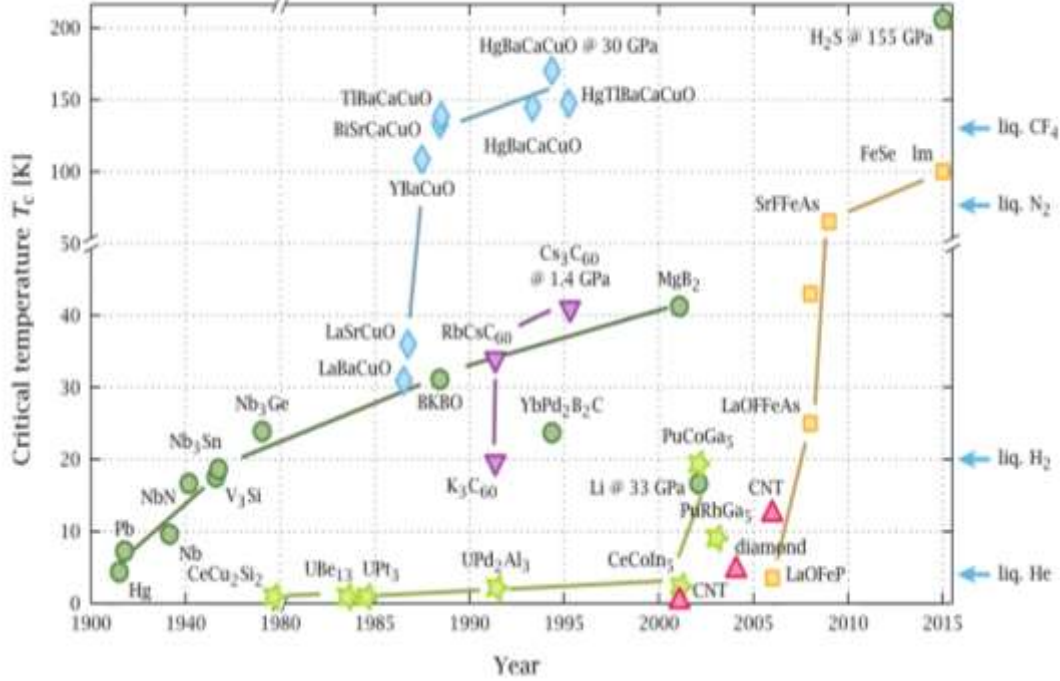
لم يكن اكتشاف المقاومة الصفريّة لجريان التيار هي السبب الوحيد للاندحاش بل لحق ذلك الاكتشاف اكتشاف آخر وهو كيفية سلوك الناقل الفائق عند وجود حقول مغناطيسية وكان ذلك على يد الفيزيائيان الألمانيان مايسنر (Meissner) وأوشنفيلد (Ochsenfeld) الذي بيّن أن الناقل الفائق يستطيع إلغاء أثر الحقل المغناطيسي عند تخفيض درجة حرارته إلى درجة التحول (Transition temperature)؛ أي طرد كامل خطوط الحقل المغناطيسي من ضمن الناقل الفائق وعُرف ذلك السلوك بأثر مايسنر (Meissner effect).

بعد ذلك الحين تكاثفت الجهود لتفسير هذه الحادثة الظاهرية ففي الثلاثينيات من القرن العشرين طوّرت نماذج كمومية استطاعت شرح الناقلية العادية في المعادن لكنها لم تستطع شرح الناقلية الفائقة في المعادن النقية والخلائط، واستمر ذلك حتى الخمسينيات حيث استمر الأصل المجري للنقل الفائق مبهماً. بعد ذلك قام العالمان الروسيان جينزبرغ (Ginzburg) ولاندو (L.D.Landau) بتطوير نظرية ظاهريّة وبدراسة ما يحدث أثناء الانتقال من الحالة العادية إلى حالة النقل الفائق، تمكّن العالمان من صياغة مجموعة من المعادلات لوصف هذه الظاهرة.

في عام 1957 استطاع باردين G.Bardeen وكوبر L.Cooper وشريفر Shrieffer من تطوير نظرية توفر شرحاً مجهرياً للنقل الفائق سميت هذه النظرية بنظرية BCS التي نتج عنها نقطتين أساسيتين هما: الأولى أن الإلكترونات تتحرك على شكل أزواج (أزواج كوبر) (Cooper pairs) دون أن تعاني من أية إعاقة والثانية أن هذه الأزواج تتميز بمسافتين هامتين تحددان تفاعل الاقتران بين الإلكترونين هما طول الترابط (Coherence length) وعمق الاختراق المغناطيسي (Magnetic penetration depth) والتي على أساسها تم تصنيف النواقل الفائقة إلى نوعين: النواقل التقليدية (*type I*) والنواقل غير التقليدية (*type II*). بعد ذلك طرح الفيزيائي الروسي ايريكسوف (Abrikosov) بناءً على أعمال جينزبورغ ولاندو نظرية تحدثت عن استجابة النواقل الفائقة (وبالتحديد نواقل النمط الثاني) للحقل المغناطيسي الذي قد يطبق على هذه النواقل وتوصل إلى أن استجابة الناقل الفائق من النمط الثاني للحقل المغناطيسي المطبق تعتمد على شدة الحقل المغناطيسي المؤثر وعلى درجة الحرارة وذلك تحت درجة الحرارة الحرجة والتي تم تمثيلها بمخطط طوري مغناطيسي.

تمثلت القفزة الهائلة إلى الأمام عام 1986 عندما اكتشف بدنورز J. Bednorz ومولر K. Müller [1] من مركز أبحاث IBM في زيورخ مجموعة جديدة من النواقل الفائقة وهذه المجموعة هي السيراميكيات المحتوية على أكسيد النحاس "cuprate". كان أول المركبات المكتشفة هو مركب $La - Sr - Cu - O$ تلاه مباشرة عام 1987 المركب $Y - Ba - Cu - O$ وكانت T_c لها أعلى من درجة غليان الآزوت السائل (77 كلفن) $T_c = 91^\circ K$ [2] ونحاسيات معقدة أخرى من Bi و Tl و Hg ، وصلت قيم T_c لها إلى $138^\circ K$ عند الضغط الجوي. أثارت هذه النواقل الفائقة الجديدة العالم العلمي وذلك بسبب أمرين أولهما أن هذه النواقل الفائقة تقوم بالنقل الفائق عند درجات حرارة تتخطى $120^\circ K$ وثانيهما أن هذه النواقل لا تتبع نموذج إيريكسوف وخاصة بوجود حقول مغناطيسية خارجية مؤثرة شدتها عالية قد تصل إلى 10 T حيث هذه الحقول مطلوبة في التقانات المرجوة من هذه النواقل الفائقة الجديدة. وبالتالي أحدثت هذه النواقل تطوراً على نطاق واسع في العديد من مجالات الصناعات الكهربائية والمغناطيسية والإلكترونية.

يوضح الشكل (1-2) المخطط الزمني لتاريخ النواقل الفائقة منخفضة درجة الحرارة (LTSC) والنواقل الفائقة مرتفعة درجة الحرارة (HTSC) حتى عام 2015.



الشكل (1-2): المخطط الزمني لتاريخ النواقل الفائقة.

تحتل المواد فائقة الناقلية المكانة الأكثر أهمية في علم المواد [3]، حيث تلقى استخداماً واسعاً في معظم مجالات النشاط البشري مثل التشخيص الطبي والنقل والأنظمة الكهربائية وتخزين الطاقة والقياس المغناطيسي.... إلخ [4,5]. أشهر تطبيقات النواقل الفائقة في التشخيص الطبي هي التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) باستخدام جهاز الرنين المغناطيسي النووي (NMR) [6] والرنين المغناطيسي الوظيفي (FMR)، وكذلك في المرافق البحثية الكبيرة مثل مصادم الهدرونات الكبير (LHC) والمفاعل النووي الحراري التجريبي الدولي (ITER). إن كل هذه التطبيقات تقريباً تستخدم مواد LTSC مثل Nb_3Sn أو $NbTi$. لم يتم تطوير مواد HTSC بشكل كافٍ للاستخدام التجاري على نطاق واسع. إلا أنه لمواد HTSC إمكانات كبيرة تجعلها فعالة في مجالات مختلفة. يمكن تصنيف تطبيقات المواد فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة HTSC مثل YBaCuO إلى فئتين رئيسيتين: تطبيقات تستخدم المادة الأساسية bulk application وتطبيقات الأفلام الرقيقة film application. من التطبيقات التي تستخدم المادة الأساسية عنفات الرياح العاملة على النواقل

الفائقة HTSC [8,7] والآلات الالكترونية electric machine [10,9] وأجهزة فصل الجسيمات particle separation [11] إلخ.... وتشتمل تطبيقات الأفلام الرقيقة على ملفات التحريض HTSC coils المصنوعة من النواقل الفائقة HTSC [12] ومحددات التيار (FCL) superconducting fault current limiters [14, 13] وأسلاك النقل فائقة الناقلية [16,15].... إلخ. في الوقت الحاضر تعد مواد النوع الثاني هي المواد فائقة الناقلية الوحيدة المفيدة عملياً مثل Nb_3Sn و $NbTi$ و $YBaCuO$ و $BiSrCaCuO$ و MgB_2 [17] ويتم اليوم التسويق لأحد تطبيقات الناقلية الفائقة المرجوة وهي الأسلاك فائقة الناقلية HTSC. هناك نوعان من أسلاك HTSC أسلاك BSSCO وأسلاك YBCO. يُعرف BSSCO باسم سلك HTSC من الجيل الأول HTSC wire (1G) [19,18]، و YBCO هو سلك HTSC من الجيل الثاني (2G) (2G) HTSC wire [21,20].

يركّز هذا العمل على الحصول على مركّبات فائقة الناقلية هامة صناعياً تخدم التقنيات الحديثة وتحضيرها بطرائق بسيطة وغير مكلفة. يقدّم **الفصل الأول** من هذه الأطروحة معلومات نظرية تتضمن أهميّة البحث وأهدافه وبعض الأبحاث السابقة التي اهتمت بموضوع الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة، بالإضافة إلى توصيف بعض الخصائص الفيزيائية للأكاسيد والمركّبات الأولية. يغطّي **الفصل الثاني** المميّزات الأساسية لحالة الناقلية الفائقة مثل درجة الحرارة الحرجة والتابع الموجي لزوج كوبر وبارامتر الترتيب وعمق الاختراق وطول الترابط والتيار والحقل الحرجين وغيرها من المميّزات العامّة، بالإضافة إلى الحديث عن الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة والنظريات الأكثر شيوعاً التي تفسّر هذه الظاهرة. يتم استخدام معادلات مايسنر ولندن من أجل النواقل الفائقة من النوع الأول ، وتعتبر نظرية Ginzburg-Landau أداة قوية لتحليل النواقل الفائقة من النوع الثاني. يتناول **الفصل الثالث** الفيزياء الأساسية للنواقل الفائقة عالية درجة الحرارة بدءاً من النواقل الفائقة الكوبراتية التي تندرج ضمنها جملة الـ $YBCO$ المدروسة وبنيتها البلورية والالكترونية ومخططاتها الطورية بالإضافة إلى دراسة تأثير الإشابة وعلاقتها بدرجة الحرارة الحرجة. يعرض **الفصل الرابع** تقنيات التوصيف متضمنة تقنية انعراج الأشعة السينية واستخدام برنامج Match3! في معالجة ومطابقة الأطياف وتوصيف جهاز القياس للمقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة وجهاز التحليل الحراري التفاضلي.

كما تضمّن هذا الفصل تحضير العينات المدروسة بطريقة الاصطناع الصلب Solid State Reaction Method انطلاقاً من أكاسيد وكربونات المعادن المذكورة. يقدّم الفصل الخامس النتائج التجريبية التي تمّ التوصل إليها من دراسة بعض الخصائص البنيوية والسلوك الحراري للمركّبات المحضّرة بواسطة تقنيات DTA وXRD وتمّ تحديد درجة حرارة التحوّل للمركّبات التي أظهرت ناقلية فائقة باستخدام جهاز تم تصميمه خصيصاً لقياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة، بالإضافة إلى دراسة إمكانية الحصول على نواقل فائقة جديدة من خلال استبدال العناصر ثنائية التكافؤ بنسب لا ستيكومترية مختلفة. أخيراً تم عرض أهمّ الاستنتاجات التي تمّ التوصل إليها من خلال هذا البحث وعرض بعض التوصيات لمتابعة الأبحاث في هذا المجال.

2-1 أهمية البحث وأهدافه Motivation of the study

1-2-1 أهمية البحث Interest of the research

على الرغم من الأهمية البالغة التي تتمتع بها النواقل الفائقة والإمكانات الكبيرة لهذه المواد لتكون فعالة في مجالات مختلفة في الصناعة، إلا أنّه لم يتم تطوير مواد HTSC بشكل كافٍ للاستخدام التجاري على نطاق واسع. ولذلك كان من الضروري أن يتم بذل الكثير من الجهد للحصول على هذه المركبات بمردود ونقاوة عاليين وخصائص مناسبة لكافة التطبيقات الصناعية والأهم من ذلك الحصول على درجات حرارة تحوّل أكبر مايمكن وتجدر الإشارة هنا أنّ الأمل الواعد في علم النواقل الفائقة هو الحصول على ناقل فائق بدرجة حرارة الغرفة وقابل للتطبيق الصناعي لذلك لم يتوقف الباحثين يوماً واحداً عن البحث وراء مواد جديدة أو حتى طرائق مبتكرة للحصول على نواقل فائقة عصرية تغني العالم الحديث عن استخدام الوسائل التقليدية لنقل الطاقة أو اللجوء إلى تكاليف باهظة في عملية التبريد لاستخدام النواقل الفائقة المكتشفه سابقاً. فضلاً عن ماسبق يعدّ هذا البحث موضوع هام وضروري لإنشاء أساس لدراسات بنيويّة في مجال البلورات.

1-2-2 هدف البحث *Aim of The Research*

يهدف هذا البحث إلى :

- 1- اصطناع المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ والمركبات المشابهة له بطريقة الاصطناع الصلب" الخلط الميكانيكي" بدءاً من أكاسيد وكربونات المعادن المذكورة.
- 2- دراسة الخصائص البنيوية للمركب المصطنع باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية للتأكد من عملية الاصطناع.
- 3- تصميم دائرة إلكترونية لقياس المقاومة الكهربائية بدرجات الحرارة المنخفضة "درجة حرارة الأزوت السائل $77^\circ K$ ".
- 4- دراسة المقاومة الكهربائية للخليطة السيراميكية المصنعة كتابع لدرجة الحرارة أثناء تبريدها بالأزوت السائل باستخدام الدارة المصممة.
- 5- دراسة إمكانية تحسين الناقلية الفائقة للجملة المحضرة عن طريق إجراء استبدال لبعض العناصر الأساسية الداخلة ودراسة تركيب جملة المركبات الناتجة والمختلفة النسب المولية.

1-3 الأبحاث السابقة *Previous Research*

هناك العديد من الدراسات السابقة التي تطرقت لموضوع النواقل الفائقة وتناولته من زوايا مختلفة، ولكن رغم حداثة موضوع النواقل الفائقة إلا أن الإحاطة بجميع جوانبه كان أمراً صعباً لكثرة الدراسات التجريبية على المواد فائقة الناقلية انطلاقاً من العناصر النقية والسبائك والخلائط المعدنية مروراً بالأكاسيد المختلطة التي أحدثت نقلة نوعية في عالم النواقل الفائقة والتي لا يزال العمل عليها مستمراً حتى يومنا هذا ووصولاً إلى العناصر النبيلة والنواقل الفائقة التي تكتشف اليوم تحت ضغوط عالية من رتبة الجيجا باسكال. ونظراً لكون أن بحثنا يهتم باصطناع النواقل الفائقة الكوبراتية فقد تمّ تسليط الضوء على مثل هذه المركبات ولاسيما على المركب المدروس $YBCO$ وتمّ الإشارة فيها إلى أهمّ جوانب الاتفاق والاختلاف وبيان الفجوة العلمية التي تعالجها الدراسة الحالية. وفيما يلي سوف نستعرض جملة من الدراسات السابقة التي تمّ الاستفادة منها مع الإشارة إلى أبرز ملامحها.

- درس $S. Baliga$ و $A. L. Jain$ 1988 تأثير اختلاف التركيب لجملة الـ $YBCO(123)$ على الخصائص البنيوية والكهربائية. ولأجل ذلك قاموا بتحضير جملة الـ $YBCO(123)$ وبعض تراكيبها $YBCO(234)$ ، $YBCO(124)$ بالطريقة السيراميكية وأجروا عليها القياسات اللازمة. أظهرت نتائج الدراسة أن الاختلافات التركيبية لن تؤثر على درجة حرارة الانتقال وإنّما كان التأثير يشمل حجم الحبيبات وحجم وحدة الخلية والمقاومة الكهربائية. تمّ تفسير ذلك بتغيّر محتوى الأكسجين في مجال يقع بين 0.15 و $\delta = 0$ [22].

- تم إجراء دراسة بنيوية ومجهريّة وكهربائية على أقراص فائقة الناقلية لجملة الـ $YBCO$ المحضرة عند الدرجة $950^{\circ}C$ في جو من الأكسجين عند أزمنة تلدين مختلفة باستخدام تقنيات انعراج الأشعة السينية XRD و EXD والمجهر الإلكتروني الماسح SEM والقياسات الكهربائية $R - T$ من قبل $A. Kulpa$ وزملائه عام 1992 حيث أظهرت النتائج البنيوية على جميع العينات المدروسة أنها كانت تتبلور وفق بنية معينة قائمة دون تغيير في التناظر البلوري عند أزمنة التلدين المختلفة (8 - $200h$) مع ملاحظة زيادة في حجم الحبيبات. بينما أظهرت النتائج الكهربائية أن زمن التلدين لن يؤثر على درجة حرارة التحول حيث كانت تابعة المقاومة المختزلة R/R_{295K} لدرجة الحرارة هي تابعة خطية تناقصت فيها القيم مع تناقص درجة الحرارة لكل العينات المدروسة. وأظهرت النتائج أن

المقاومة المختزلة الصفرية R_0/R_{295k} والمعاملات الحرارية للمقاومة والنسبة R_{295k}/R_{100k} تتغير بشكل طردي مع تغير زمن التلدين وأن هذه القيم تقترب من قيم المقاومة في المستوى (a – b) في البلورة الأحادية عند أزمنة تلدين أكبر من 100h [23].

- قام *T.S. Sampa Thkumar* وزملاؤه عام 1994 بدراسة تأثير إضافة $BaBiO_3$ بنسبة (5 → 30 mol%) على الخصائص البنيوية والحرارية والناقلية الفائقة لجملة الـ $YBCO(123)$ فائقة الناقلية وتوصلوا إلى أن إضافة $BaBiO_3$ تؤدي إلى تشكيل YBa_2BiO_6 و $YBCO$ منقوص الـ $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ والباريوم واللايتيريوم. ولاحظوا أن العينات التي تم إشابتها حتى 20 mol% من $BaBiO_3$ تبدي ناقلية فائقة عند درجة حرارة $T_{onset} \approx 90^\circ K$. وأن ثوابت الشبكة لطور الناقلية الفائقة تتناقص بزيادة نسبة $BaBiO_3$. تبدي العينات عند تسخينها محتوى أكسجين أكثر استقراراً من المركب النقي $YBCO(123)$ [24].

- كما درس *S.S. Jiang* وزملاؤه عام 1997 الخصائص البنيوية لعينات الناقل الفائق $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{7-\delta}$ المحضرة من خلال استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب استيكومترية $y = 0.00 \rightarrow 0.06$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية $X - Ray$ وتقنية انعراج النترونات. أظهرت النتائج البنيوية أن محتوى الأكسجين في العينات المحضرة يزداد مع زيادة نسبة الكوبالت وأن حالة أكسدة النحاس مستقلة عن محتوى الكوبالت من أجل جميع العينات. توصل الباحثون من خلال دراسات انعراج النترونات إلى حصول تحول طوري (O → T) ضمن المجال الاستيكومتري $0.028 < y < 0.038$ وأن بنية المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{7-\delta}$ غير مستقرة قرب نقطة التحول الطوري. حيث لاحظوا أن العينات المحضرة بنسب $y \leq 0.02$ تتبلور ببنية معينة قائمة في حين تتبلور العينات المحضرة بنسب $y \geq 0.04$ ببنية رباعية وأن العينة المحضرة بنسبة $y = 0.03$ تحتوي الطورين الرباعي والمعيني معاً [25].

- أجرى *E. Isaac Samuel* وزملاؤه عام 2001 قياسات مغناطيسية على عينات مختلفة من المحاليل الصلبة لجملة الـ $YBCO$ عند استبدال النحاس بعدة عناصر ثنائية التكافؤ $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$ حيث $x = (0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.035, 0.05)$ و $YBa_2(Cu_{0.975}Fe_{0.025})_3O_{7-\delta}$ و $YBa_2(Cu_{0.975}Ni_{0.025})_3O_{7-\delta}$

قامت $YBa_2(Cu_{0.975}Zn_{0.025})_3O_{7-\delta}$ تحت تأثير حقول مغناطيسية تصل إلى $5T$ في درجات حرارة $(77, 50, 5)^\circ K$. وتوصلوا إلى أنّ العينات المشابة بالمنغنيز بنسبة 2.5% كانت أفضل من العينات المشابة بالحديد والزنك والنيكل بنفس نسبة الإشابة وذلك بالنسبة لدرجة حرارة التحول والحقول المغناطيسية المقاسة [26].

- قامت $ANJANA DOGRA$ وزملاؤه عام 2004 بدراسة تأثير الاستبدال المشترك لعنصري الكوبالت والغالسيوم $Co - Ga$ بالنحاس في جملعة الـ $YBCO$ بنسبة إشابة 0.04 ثابتة للعنصرين معاً $YBa_2(Cu_{0.96}(Co_{1-x}Ga_x)_{0.04})_3O_{7-\delta}$. تمّ توصيف المركبات الناتجة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية والقياسات الكهربائية وقياسات الطواعية المغناطيسية بالإضافة إلى حسابات محتوى الأكسجين. ووجدوا أنّ درجة حرارة الانتقال تتغيّر بالاستبدال المشترك لـ $Co - Ga$ بموقع النحاس. ووجدوا أنّ درجة حرارة الانتقال ومحتوى الأكسجين وتركيز الثقب يتغيّر كتابع للتغير في نسبة الغالسيوم إلى الكوبالت. وأنّ نسبة المعينية القائمة تغيّرت كتابع لتركيز الشائبة [27].

- قامت $F. Ben Azzouz$ وزملاؤه عام 2006 بتحضير عينات سيراميكية لجملعة $YBCO$ باستبدال عنصر البورون B باللايتريوم $Y_{1-x}B_xBa_2Cu_3O_y$ بنسب لا استيكومترية $x = 0.00, 0.33, 0.50$ بطريقة الاصطناع الصلب. تمّ توصيف جميع العينات باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD و المجهر الإلكتروني النافذ TEM وتمّ أخذ القياسات الكهربائية لدراسة ناقليتها الكهربائية باستخدام طريقة النقاط الأربعة ضمن مجال حراري تبريدي من $(20 - 300)^\circ K$. أعطت النتائج أنّ العينات المحضرة بنسب $x = 0, 0.33$ تتبلور بنية معينية قائمة مع تناقص طفيف في نسبة المعينة القائمة مع زيادة النسبة x . وأنّ المركب $YBBaCuO$ يتبلور بنية رباعية عند النسبة 0.50. وبالتالي توصّلوا إلى أنّ الاستبدال الجزئي للبورون باللايتريوم بنسب $x > 0.33$ يجعل المركب ضمن منطقة الاشابة العالية (*overdoped*) وهذا مسؤول عن تناقص درجة حرارة التحول للنواقل الفائقة المشابة [28].

- تم التحقق من قبل $H. P. Roeser$ وزملاؤه عام 2008 من وجود رابط بين كل من أيونات النحاس Cu^{3+} ومواقع فجوات الأكسجين في مستويات النحاس CuO_2 مع درجة حرارة التحول T_c للنواقل الفائقة عالية درجة الحرارة ($HTSC$) لجملعة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حيث تفاوتت درجة حرارة التحول

بشكل كبير تبعاً لمحتوى الأكسجين حيث كانت مساوية لـ $93^\circ K$ و $57^\circ K$ من أجل قيم محتوى الأكسجين 0.45 و 0.04 على الترتيب [29].

• وفي دراسة أخرى قام بها *M. Gharaibeh* وزملاؤه عام 2009 لجملة الـ *YBCO* المشابة بعنصر البورون والمنغنيز بنسب أستيكومترية ($x = 0.1, 0.05$) للبورون و ($x = 0.02$) للمنغنيز $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ حيث $M = (Mn, B)$ ، وقاموا بإجراء قياسات مغناطيسية للعينات المشابة بالبورون ووجدوا أن مغنطة المركبات بالبورون تزداد بشكل ملحوظ تبعاً للحقل المغناطيسي المطبق H وذلك مع زيادة نسبة البورون. كما توصلوا من خلال قياسات $(I - V)$ للعينات المشابة بالمنغنيز بنسبة 0.02 أن كثافة التيار الحرجة J_c تتحسن بشكل كبير عند الإشابة بالمنغنيز وأن التحسن في J_c سيكون واضحاً بشكل أكبر في درجات الحرارة المنخفضة لجميع الحقول المغناطيسية المطبقة $(0, 300, 500) Oe$ وبالتالي توصلوا إلى أن الإشابة الكيميائية لعينات *YBCO* تحسن من قوى التدبيس (Pinning Forces) للدوامات. وبشكل آخر توصلوا أيضاً من خلال القياسات الكهربائية $(R - T)$ أن الإشابة الكيميائية لعينات *YBCO* بالمنغنيز والبورون ليس لها تأثير معتبر على درجة حرارة التحول [30].

• تم دراسة خصائص المقاومة المغناطيسية والناقلية الحرارية والكهربائية ودرجة حرارة الانتقال لمركبات الـ $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}Eu(123)$ المضاعفة الإشابة $Eu_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ حيث $(M = Fe, Ni, Zn, Mn)$ من قبل *Y. K. Kuo* وزملاؤه عام 2010. ووجدوا أن جميع العينات سلكت سلوك معدني ما عدا العينات المشابة بالحديد فقد أبدت سلوك نصف ناقل. ووجدوا أيضاً أن قيمة الحقل الحرج الأعلى H_{c2} تتناقص عند الإشابة بعنصر البارازيوديميوم *Pr* في حين تزداد قيمته عند الإشابة بالحديد والمنغنيز. أظهرت قياسات الناقلية الحرارية للعينات النقية $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ مرحلة حرجة (هضبة) تحت درجة حرارة الانتقال. وارتفاع هذه الهضبة يتناقص عند الإشابة بالبارازيوديميوم ويزداد تناقصها عند الإشابة المشتركة بالعناصر الثنائية الأخرى. أشارت القياسات الكهربائية لعينات $Eu(123)$ أن حوامل الشحنة المسيطرة في المركب النقي هي الإلكترونات في حين أصبحت الثقوب هي حوامل الشحنة المسيطرة عند الإشابة [31].

- درس *Ajaya Kumar Ghosh* وزملاؤه عام 2012 خصائص الناقلية المغناطيسية للنواقل الفائقة $(NBCMO) NdBa_2Cu_{2.9}Mn_{0.1}O_{7-y}$ و $(NBCO) NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. تم استخدام التحولات في منحنيات الانتقال عند عدة حقول مغناطيسية للحصول على المخطط الطوري المغناطيسي للعينات $(H - T)$. تم أيضاً تحديد كل من طول الترابط ξ والحقل الحرج العلوي $H_{C2}(0)$ لكل من المركبين المحضرين. أظهرت النتائج تناقص في طول الترابط في مركب $NBCMO$ مقارنة مع قيمته في المركب $NBCO$ وتبين أن التغير في طول الترابط يمكن أن يعزى غالباً إلى التغير في سلوك المقاومة الناتج عن وجود المنغنيز في المركب. تم استخراج معاملات المقاومة المغناطيسية β لكل من المركبين $NBCO$ و $NBCMO$ باستخدام تغيرات $Ln(\Delta\rho/\rho_0)$ كتابع لـ $Ln(H^2)$ حيث $\Delta\rho = \rho(T, H) - \rho(T, 0)$ وهو التغير في المقاومة عند تطبيق حقل مغناطيسي عند أي درجة حرارة T . $\rho(T, 0)$ تمثل المقاومة عند قيمة الحقل الصفرية [32].
- تم أيضاً دراسة استبدال العناصر ثنائية التكافؤ في جملة الـ $YBCO$ حيث قام الباحث *M.S.Dhawan* وزملاؤه عام 2013 باستبدال عنصر النحاس بعنصر الزنك وحضروا عينات متعددة التبلور $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ بنسب استبدال مختلفة تقع ضمن المجال الاستيومتري $0.06 \rightarrow 0.06$ وقاموا بدراسة الخصائص البنيوية والمغناطيسية باستخدام تقنيات متعددة XRD و XPS . أظهرت النتائج أن محتوى الأكسجين δ يتغير عند استبدال النحاس بالزنك مما يؤثر على مقاومة الحالة العادية وبالتالي على درجة حرارة التحول. كما توصل الباحثون من خلال القياسات المغناطيسية للعينات المحضرة في بحثهم إلى أن الزنك يحرض نشوء عزم مغناطيسي موضعي وأن تغير محتوى الأكسجين وتدمير الأزواج المغناطيسية هي المسؤولة عن الزوال السريع لخاصية الناقلية الفائقة لجميع العينات المشابهة بالزنك [33].
- درس *B.N.Fadjlal* وزملاؤه عام 2014 تأثير إضافة مركب منغنيت الكالسيوم واللانثانيوم $(La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3)_x$ بالنسب $x = (0, 0.8, 1.0)$ على الخصائص البنيوية ودرجة الانتقال لجملة الـ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. تم تحضير العينات باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ودرست باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية وقياسات $(R-T)$ وجهاز الـ SEM . بينت النتائج البنيوية أن إضافة $LCMO$ إلى جملة الـ $YBCO$ الفائقة الناقلية غيرت من خصائصها البنيوية، حيث تحولت

بنية المركب النقي $YBCO$ المعينية القائمة ذات مجموعة التناظر $Pmmm$ إلى بنية رباعية ذات مجموعة تناظر $P4/mmm$ عند إضافة $LCMO$ إلى مركب الـ $YBCO$ بنسب $(x = 0.8, 1.0) wt\%$. بالإضافة إلى ظهور ثلاث قمم تعود لطور الـ $LCMO$ عند نسب الإشابة $(x = 0.8 wt\%, x = 1.0 wt\%)$. أظهرت منحنيات (R-T) تناقص درجة الحرارة الحرجة من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية T_C^{Onset} من $86^\circ K$ إلى $84^\circ K$ عند إشابتها بمركب $LCMO$ بالإضافة إلى تناقص درجة الحرارة التي اكتمل عندها التحول T_C^{Offset} من $76^\circ K$ إلى $70^\circ K$. بينت الدراسة أنّ هذا التناقص في خاصية النقل الفائق يعود إلى السلوك المغناطيسي لمركب الـ $LCMO$. أظهرت الدراسات البنيوية أيضاً باستخدام مجهر الـ SEM تناقص في حجم الحبيبات بينما تزداد المسامية عند زيادة نسبة الإشابة بالمركب $LCMO$ [34].

- تمّ تحضير مسحوق $YBa_2Cu_3O_7$ السيراميكي المتعدد التبلور ذو التوجّه المفضّل وفق المحور c - بطريقة الـ Sol-Gel من قبل *Wenzhang Wang* وزملاؤه عام 2015. تمّ الحصول على الأطوار النقية من المساحيق عند تلدينها بين الدرجتين $800^\circ C$ و $930^\circ C$ في حين تمّ الحصول على المساحيق السيراميكية المطلوبة بالتلدين عند الدرجة $950^\circ C$. وتمّ التأكد من أنّه لا يمكن الحصول على المركب السيراميكي ذو التوجّه وفق المحور c - إلا بتلدين المسحوق حتّى الدرجة $930^\circ C$. بينت أطياف انعراج الأشعة السينية أنّ الشدّات النسبية وفق المحور c ($00l$) أكبر من تلك الموجودة في الأطياف المرجعية. تُظهر البلورات المحضّرة سطوح متجانسة وطبقية وكان نمو البلورات على شكل صفائحي. أظهرت الدراسات الكهربائية أنّ قيمة $T_C^{Onset} = 93.67^\circ K$ للعينات المحضّرة وعرض الانتقال لها $\Delta T_C = 2.1^\circ K$ [35].

- عمِل *JIN Fei* وزملاؤه عام 2017 على تحسين الخصائص البنيوية وخصائص الناقلية الفائقة للمركب السيراميكي $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ من خلال ضبط عملية التلدين. وتوصّلوا إلى أنّ درجة حرارة التلدين تؤثر بشكل كبير على خصائص الناقلية الفائقة لهذا المركب بالإضافة إلى أنّها تحسّن البنية البلورية والمجهرية للمركب، يعود السبب إلى أنّ محتوى الأكسجين يزداد بشكل كبير مع ازدياد درجة حرارة التلدين. أظهرت صور الـ SEM أنّ الحبيبات البلّورية تنمو بصورة أكثر انتظاماً مع زيادة حرارة التلدين. بينت النتائج أيضاً أنّ مقاومة هذا المركب تتناقص مع زيادة حرارة التلدين وبالتالي تمّ التأكد

من أنّ التلدين حمّن من خصائص الناقلية الفائقة. أعطت النتائج أنّ درجة التلدين 900°C ودرجة التلبيد 950°C هما أفضل درجتين للحصول على خصائص نقل فائقة مثالية (أعلى درجة حرارة انتقال - أضيّق عرض انتقال ΔT) [36].

- تم إجراء عدّة أبحاث أيضاً لدراسة التراكيب المحضّرة بإشابة جملة الـ $YBCO$ بمركّبات أخرى من الأكاسيد المختلطة كما قام الباحث Krutika L.Routray وزملاؤه عام 2019 عندما درسوا خصائص المغنطة والناقلية الفائقة لجملة الـ $YBCO$ المشابة بالسباينيل $CoFe_2O_4$ (CFO) بنسب وزنية $x = (1, 2, 3)wt\%$. توصل الباحثون في بحثهم إلى أنّ إضافة CFO إلى جملة الـ $YBCO$ أدّى إلى تغيير قدرة تثبيت التدفق وبالتالي تقليل كثافة التيار الحرج J_C مع زيادة نسبة الإشابة. كما توصلوا إلى أنّ درجة حرارة التحوّل والمقاومة ρ_0 تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لمركّب الـ CFO في جملة الـ $YBCO$ مما يشير إلى حدوث اصطياح لحوامل الشحنة مع ازدياد المقاومة [37].

- قام Abdalla Bahboh وزملاؤه عام 2019 بدراسة تأثير إضافة جسيمات $HoMnO_3$ النانوية على البنية الدقيقة وخصائص النقل الفائق والعازلية لمركّب الـ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. لأجل ذلك تمّ تحضير مسحوق نانوي من $HoMnO_3$ (HMO) بطريقة الترسيب المشترك ثم تمّ خلطها مع المركّب $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ بنسب وزنية مختلفة $x = (0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05)wt\%$ باتباع طريقة الاصطناع الصلب في عملية الخلط. أظهرت الدراسات البنيوية XRD أنّ كلّ عيّنات $(YBCO)_{1-x}(HMO)_x$ تتبلور بنمط تبلور معيني قائم مع وجود أطوار ثانوية تعود للمركّبات $YBaMn_2O_6$ و $YBaMn_2O_5$. لوحظ تحسّن واضح في خاصية النقل الفائق للعيّنة المحضّرة عند النسبة $x = 0.0025$. لم يُلاحظ أيّ تناقص في T_C عند زيادة نسبة الإشابة حتّى $x = 0.03$ حيث كانت قيمة درجة الانتقال عندها 88°K . أظهرت منحنيات الطواعية المغناطيسية لجميع العيّنات المحضّرة مجال تحوّل حادّ للعيّنات المشابة بالنسبتين $x = 0.0025$ و $x = 0.005$. كانت قيم ثوابت العزل الكهربائي ϵ_r و ϵ_r'' تتناقص لجميع العيّنات مع زيادة التردد المطبّق [38].

- قام Aima Ramli وزملاؤه عام 2020 بتحضير نواقل فائقة من $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وإشابتها بجسيمات نانوية من أكسيد الكروم بنسب وزنية $x = (0 \rightarrow 0.9)wt\%$ بخطوة قدرها 0.3 بطريقة الاصطناع الصلب. وتمّ توصيفها باستخدام تقنيات متعددة SEM و XRD و TGA وتوصلوا إلى أنّ

الدرجة المثلى لاصطناع هذه المركبات تقع ضمن المجال الحراري $^{\circ}\text{C}$ (900 – 920). بيّنت دراسات XRD أنّ كل العينات – النقية والمشابة – تتبلور وفق النمط المعيني القائم. وأنّ العينة المشابة بنسبة $0.3 \text{ wt}\%$ من أكسيد الكروم كانت تملك أكبر حجم حبيبات مقارنة مع تراكيز الإشابة الأخرى [39].

- استمرت المحاولات في الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس ودراسة تأثيراتها على المتغيرات الأساسية لجملة الـ $YBCO$ حتى أعوام حديثة. حيث قام *Ozgur Ozturk* وزملاؤه عام 2020 بدراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس لعينات محضّرة بطريقتين مختلفتين: طريقة الاصطناع الصلب SSR وطريقة الـ $Sol - Gel (SG)$ بنسب وزنية تقع ضمن المجال $x = (0 - 20)\%$. تمّت المعالجة الحرارية للعينات المحضّرة على مرحلتين: الأولى هي التلدين عند الدرجة 950°C في الهواء لمدة $24h$. والمرحلة الثانية هي التلدين عند الدرجة 500°C في جو من الأكسجين لمدة $5h$. لم تكن النتائج البحثية مختلفة كثيراً عمّا سبق من الأبحاث التي درست استبدال الكوبالت بالنحاس في جملة الـ $YBCO$. إلّا أنّ العينات المحضّرة بطريقة SSR أبدت خصائص بنيوية وكهربائية تفوقت على تلك العينات المحضّرة بطريقة SG . أكّدت النتائج أنّ كلا الطريقتين أعطت بلورات ذات نمط تبلور معيني قائم وخاصية ناقلية فائقة، لكنّ مع تناقص كبير في درجة حرارة الانتقال من 90.05°K إلى 45.97°K للعينات المحضّرة بطريقة SSR ومن 90.03°K إلى 30.49°K للعينات المحضّرة بطريقة SG . وبالنتيجة توصّل الباحثون إلى أنّ استبدال الكوبالت بالنحاس في جملة الـ $YBCO$ يضرّ بخاصية الناقلية الفائقة وهذا ماتوصّلنا إليه في بحثنا عند محاولتنا إجراء الاستبدال بنسب أصغر بكثير [40].

- درس الباحث *A.N. Jannah* وزملاؤه عام 2021 تأثير استبدال الاتريبيوم Yb بالإتريوم Y على جملة الـ $YBCO$ بنسب استيكومترية من 0 وحتى 1. أظهرت الدراسات البنيوية أنّ جميع العينات أعطت أطواراً نقية للمركب $YBCO(123)$ بدون وجود أطوار شائبة ما عدا النسبة $x = 1$ حيث أظهرت أطياف انعراج الأشعة السينية لها وجود بعض القمم تعود لأطوار شائبة كما بينت الدراسات البنيوية أنّ ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية للمركبات المحضّرة يتناقص مع ازدياد نسبة الاتريبيوم مشيراً إلى أنّ شاردة الاتريبيوم الثلاثية التكافؤ Yb^{3+} ذات نصف القطر الأصغر هي التي استبدلت

مواقع شاردة الـاتريوم Y^{3+} وليست شاردة الـاتريوم الثنائية التكافؤ Yb^{2+} . توصل الباحثون من خلال القياسات الكهربائية أن درجة حرارة التحول للمركبات المحضرة تتناقص بشكل طفيف مع زيادة نسبة الـاتريوم بسبب حدوث إعادة توزيع للشحنات بين سلاسل النحاس CuO ومستويات CuO_2 عند استبدال Yb^{3+} بـ Y^{3+} وبالتالي توصلوا إلى أن اختلاف أنصاف أقطار العناصر الترابية النادرة في جملة الـ $YBCO$ سيكون أمراً أكثر أهمية من اختلاف حالات الأكسدة لهذه العناصر من أجل طور فائق الناقلية أو غير فائق الناقلية [41].

- درس *MARAT OZABACI* عام 2021 تأثير إضافة SiO_2, CdO, Bi_2O_3, BeO بنسبة $0.3 \text{ wt}\%$ على الخصائص البنيوية والمغناطيسية والكهربائية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب. بيّنت النتائج أنّ انحلالية البزموت Bi والسيلكون Si في جملة الـ $YBCO$ كانت منخفضة أشار إلى ذلك ظهور أطوار مشتركة. بينما نتج عن إضافة أكسيد البيريليوم BiO نقصان في حجم الحبيبات الناتجة. لم يكن لأكسيد الكاديوم أيّ تأثير معتبر على كلّ من الخصائص البنيوية وخصائص النقل الفائق لجملة الـ $YBCO$ عند نسبة الإشابة المدروسة. أظهرت العيّنة المشابة بأكسيد البزموت أضيق عرض مجال انتقال مقارنة مع باقي العيّات النقية والمشابة مع زيادة درجة حرارة الانتقال بمقدار $1^\circ K$ [42].

اهتمينا في هذا البحث بتحضير أكاسيد مختلطة فائقة الناقلية بالطريقة السيراميكية ذات التكلفة المنخفضة وإشابة هذه الأكاسيد بعناصر أخرى لمحاولة رفع درجة حرارة تحوّلها.

4-1 الناقلية الفائقة في الأكاسيد المختلطة *The Superconductivity in Mixed Oxide*

في العقد الأخير من القرن العشرين توسّعت الأبحاث في فيزياء الحالة الصلبة بسرعة كبيرة، وكان من أهمّ الاكتشافات التي جذبت الاهتمام هي الأكاسيد المختلطة (السيراميكات *Ceramics*) التي يتمّ اصطناعها عند درجات حرارة عالية وتبدي ناقلية فائقة [43].

تتمتّع الأكاسيد المختلطة بشكل عام بخصائص هامّة من ناقلية كهربائية وحرارية وخصائص ضوئية ومغناطيسية جعلت منها مواداً مميّزة صناعياً [44]، بالإضافة إلى ذلك يلعب تغيير نسبة الأكسجين في التركيب دوراً أساسياً في تغيير خصائص هذه المواد التي تستخدم في العديد من التطبيقات التقنية مثل الإلكترونيات المستخدمة في

الأجهزة الكهربائية المختلفة [46,45] . كما استخدمت أكاسيد المعادن المختلطة أيضاً في التحفيز الكيميائي (زيادة سرعة التفاعلات)، الذي يعدّ أحد أهمّ التقنيات في الصناعات الكيميائية الاقتصادية كصناعة المواد الغذائية والوقود والبوليميرات والمنسوجات والأدوية والكيميائيات الزراعية ومجموعة كبيرة ومتنوعة من الصناعات الأخرى. تواصلت الأبحاث بغية الحصول على مواد جديدة بمواصفات جديدة حتّى أصبح التركيز الأكبر على الأكاسيد المختلطة فائقة الناقلية وهذا ما ساهم في فهم وتطوير تقنية النانو لاستخدامها في التطبيقات العديدة.

أولى العلماء والباحثون أهمية كبيرة لدراسة خصائص الأكاسيد المختلطة إذ لوحظ أنّ أيّ تغيير في الخصائص البنيوية والكهربائية والمغناطيسية يعود بشكل أساسي إلى التغيير في حالات الأكسدة وإلى المواقع التي تأخذها فجوات الأكسجين في وحدة الخلية لهذه الأكاسيد، مما أفسح مجالاً واسعاً لاصطناع الكثير من المركبات المختلفة بتغيير شروط الاصطناع [47,48]، بالإضافة إلى أنّه أمكن الحصول على أكاسيد مختلطة كمركبات جديدة تتماشى مع متطلبات العصر دون تغيير نسبة الأكسجين الداخلة في تركيبها وذلك باستبدال العناصر ثنائية التكافؤ بعناصر أخرى، وهكذا تمّ الحصول على مركبات جديدة قد تختلف اختلافاً كبيراً بالخصائص الفيزيائية والكيميائية تطبيقياً دون أيّ تغيير في خصائصها البنيوية. يعتمد تجانس هذه التراكيب على نوع الشائبة وتركيزها ودرجة حرارة التلدين. إن آفاق استخدام هذه المركبات الأكسيدية المعقدة يتطلب معرفة طرائق تشكيلها ومجالات وجودها (المجال الذي تأخذه نسبة العناصر الداخلة في تركيبها) والتغيرات البنيوية الناتجة عن الاختلافات التركيبية لها، بالإضافة إلى التغيرات الكيميائية والمغناطيسية. كلّ هذه الشروط تمّ التوصل إليها بدراسة عدد كبير من الخلائط السبكية والسيراميكية.

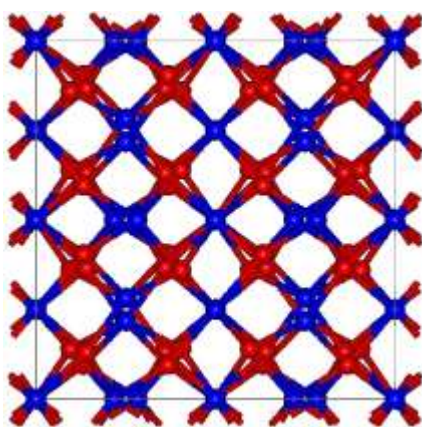
5-1 الخصائص الفيزيائية للمواد الأولية المستخدمة في هذا البحث وطرائق تحضيرها

The Physical Properties of the Raw Materials Used in the Research and their Preparation Methods

تمّ في هذا البحث استخدام بعض الأكاسيد والمركبات كمواد أولية لتحضير جمل فائقة الناقلية من أكاسيد مختلفة متنوعة. وفيما يلي سندرج بعض الخصائص العامة للمواد الأولية المستخدمة وطرائق تحضيرها وبعض استخداماتها.

1-5-1 أكسيد الإتريوم Y_2O_3 Yttrium Oxide

أكسيد الإتريوم مسحوق أبيض يعرف باسم الإيتريا Ytria، يعدّ هذا الأكسيد مستقر في الهواء ويحضر بسهولة بتسخين معدن الإتريوم مباشرة بوجود الأكسجين أو بتسخين أحد أملاحه كالنترات والكبريتات أو بتسخين هيدروكسيدات ويطرائق أخرى [50,49]. يتبلور أكسيد الإتريوم ببنية مكعبية ومجموعة تناظره Ia₃، يبيّن الشكل (3-1) تمثيل ثلاثي الأبعاد للبنية البلورية لأكسيد الإتريوم.



الشكل (3-1): بنية أكسيد الإتريوم.

يتمتع أكسيد الإتريوم بالخصائص الآتية [51]:

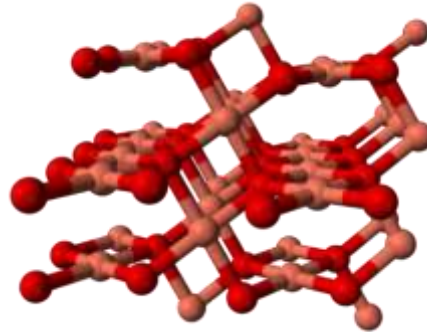
- درجة انصهاره (Melting Point) 2410°C
- كثافته (density) 5.010 g/cm³
- كتلته الجزيئية (Molar Mass) 225.81 g/mol

- انحلاله: عديم الانحلال في الماء، وينحل بسهولة في الحموض والإيتانول.
- يستخدم أكسيد الإتريوم كمادة مثبتة للزركونيا في السيراميك المستخدم في معالجة الأسنان حديثاً بدلاً عن المعادن حيث يكسب أكسيد الإتريوم السيراميك صلابة كافية تجعل منه صالحاً لعمليات الترميم الخزفية الكاملة للأسنان.
- يستخدم في صناعة أكسيد مختلط من الإتريوم الحديدي الذي يعدّ من مرشحات الميكرويف الفعالة جداً.

ومن أهم مميزات أكسيد الإتريوم هو دخوله بشكل رئيسي في اصطناع النواقل الفائقة ذات درجات الحرارة العالية $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ التي ركّز عليها بحثنا.

2-5-1 أكسيد النحاس CuO Copper Oxide

أكسيد النحاس عبارة عن مسحوق أسود، يحضر بسهولة بحرق نترات النحاس في الهواء بدرجة $300^\circ C$ تقريباً [52]. يتبلور أكسيد النحاس وفق بنية بلورية أحادية الميل Monoclinic [53]. يبيّن الشكل (4-1) تمثيل ثلاثي الأبعاد للبنية البلورية لأكسيد النحاس.



الشكل (4-1): بنية أكسيد النحاس.

يتمتع أكسيد النحاس بالخصائص الآتية:

- درجة انصهاره (Melting Point) $1326^\circ C$
- كثافته (density) 6.31 g/cm^3
- كتلته الجزيئية (Molar Mass) 79.55 g/mol

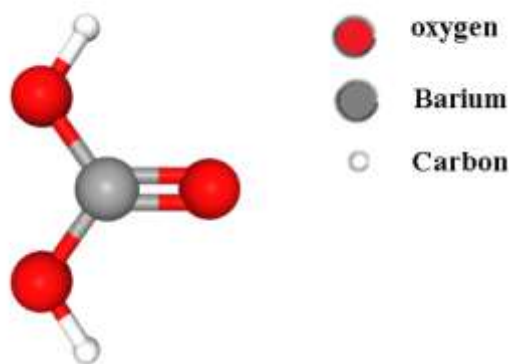
- انحلاله: عديم الانحلال في الماء أو الإيثانول، وينحل بسهولة في الحموض مشكلاً أملاح النحاس (II) الموافقة.

- يستخدم في تلوين الزجاج مثل النظارات الشمسية، وفي تلوين البورسلان.
- يدخل بشكل أساسي في تحضير مركبات النحاس " المركبات الكوبراتية".
- يسلك أكسيد النحاس سلوك نصف ناقل من النمط P بعرض فجوة 1.2-1.8 eV [53]، كما يعد مؤكسد يستعمل للكشف عن الكربون في المواد العضوية. تم استخدامه على نطاق واسع في التطبيقات الضوئية وفي الأجهزة البصرية والمغناطيسية. يستعمل أيضاً كحفاز في الاصطناع العضوي وفي العلاج البيئي، كما تم استخدامه كعوامل مضادة للجراثيم وفي الحساسات الغازية [54,55].

Barium Carbonate

3-5-1 كربونات الباريوم $BaCO_3$

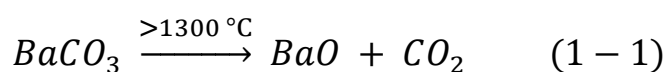
هو عبارة عن مركب كيميائي على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم، ملح ضعيف الذوبان في الماء، يوجد في الطبيعة على شكل فلز الويثيريت Witherite نسبةً إلى ويليام ويثيرينغ الذي كان أول من ميزه عن فلز البارييت Baryte (كبريتات الباريوم). يحضر مركب كربونات الباريوم من تمرير غاز ثنائي أكسيد الكربون في محلول من كبريتيد الباريوم أو من تفاعل كربونات الصوديوم مع كبريتيد الباريوم وفي كلتا الحالتين يتشكل لدينا راسب أبيض من كربونات الباريوم. يتبلور هذا المركب وفق بنية معينية قائمة ويخضع لعدة تحولات طورية عند درجات حرارة مختلفة. يبين الشكل (1-5) تمثيل ثلاثي الأبعاد للبنية البلورية لكربونات الباريوم.



الشكل (1-5): بنية كربونات الباريوم.

يتمتع كربونات الباريوم بالخصائص الآتية [56, 57].

- درجه انصهاره (Melting Point) 1380 °C
- كثافته (density) 4.43 g/cm³
- كتلته الجزيئية (Molar Mass) 197.34 g/mol
- انحلاليته في الماء ضعيفة جداً، وينحل بالإيتانول ومعظم الحموض.
- يتفكك بالتسخين فوق الدرجة 1300°C إلى أكسيد الباريوم وغاز ثنائي أكسيد الكربون.

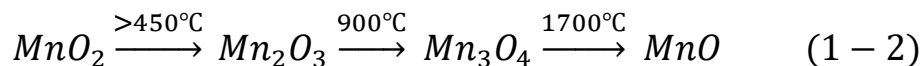


- يستخدم في تحضير أملاح الباريوم الأخرى.
- في صناعة السيراميك والأجر كمادة مساعدة على الترابط، كما يستعمل مركب كربونات الباريوم أيضاً في صناعة الزجاج وذلك للوصول إلى ميزات وخصائص كيميائية وبصرية مميزة.
- يستخدم في صناعة سموم الفرن.

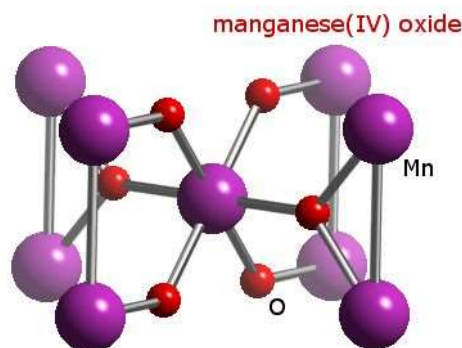
Manganese Oxide

4-5-1 أكسيد المنغنيز Mn_2O_3

أكسيد المنغنيز MnO_2 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 ورباعية قائمة في Mn_3O_4 ومكعبية في MnO عند درجات حرارة مختلفة [58] يتبع ذلك تغير في عدد أكسدة المنغنيز وتوضّح المعادلة الآتية التحوّلات الطورية كسيد المنغنيز عند درجات حرارة مختلفة:



يعد MnO_2 أكثر أكاسيد المنغنيز استقراراً في الشروط العادية. يوجد طبيعياً على شكل فلزات ككتل رمادية اللون كفلز بيرولوسيت Pyrolusite الذي لديه بنية بلورية رباعية Tetragonal، وعلى شكل بودرة سوداء عند طحن هذه الكتل إلا أنه غالباً ما يكون مترافقاً بوجود شوائب من عناصر أخرى كالحديد مثلاً. يبيّن الشكل (1-6) البنية البلورية لمركب أكسيد المنغنيز.



الشكل (6-1) توضع الذرات في بنية مركب أكسيد المنغنيز VI.

يملك أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 الخصائص الآتية:

- درجة انصهاره (Melting Point) $940^\circ C$.
- كثافته (density) 4.5 g/cm^3 .
- كتلته الجزيئية (Molar Mass) 157.874 g/mol .
- انحلاله (Solubility in water) لا ينحل في الماء والإيثانول بل ينحل في الحموض مكوناً الأملاح الموافقة التي تتفكك فوراً إلى أملاح المنغنيز.
- له صفات مذذبة فهو يتمتع بصفات أساسية وحمضية ضعيفة.

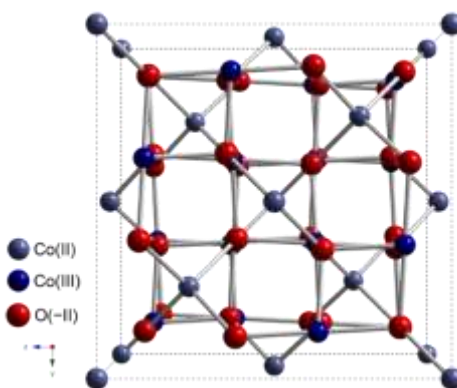
يتحد الأكسيد Mn_2O_3 مع أكاسيد المعادن بالطريقة الجافة عند تسخينه معها إلى درجة حرارة مرتفعة مكوناً أملاح المنغنيت مثل $CaMnO_3$ و $CuMn_2O_4$ ويعد مؤكسداً قوياً يعطي قسماً من أكسجينه أيضاً عند درجات الحرارة المرتفعة ولذلك يستعمل في صناعة الزجاج، فمثلاً يؤكسد مختلف الكباريت ومركبات الحديد، فيحول أكسيد الحديد إلى أكسيد الحديد الذي يعطي للزجاج اللون الأصفر المخضر وهو اللون المتمم للون البنفسجي العائد إلى سيلكات المنغنيز الثلاثي المتشكلة نتيجة الأكسدة والإرجاع وبذلك يصبح الزجاج عديم اللون عملياً.

بالإضافة إلى ذلك يستخدم MnO_2 بشكل رئيسي في تطبيقات التعدين كصناعة المنغنيز ذو الصفة المغناطيسية الحديدية (الفيرو مغناطيسي)، وكوسيط في كثير من التفاعلات الكيميائية. يستعمل في التصوير الزيتي فيسرع جفاف الزيوت، بالإضافة إلى تطبيقات أخرى كصناعة البطاريات الجافة [59,60]. استخدمت الأفلام الرقيقة

المصنعة من أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 في كثير من التطبيقات كالبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمكثفات الكهركيميائية والحساسات والمقاومات المغناطيسية [58]، فضلاً عن استخدام أكسيد المنغنيز باستخدامات صناعية أخرى عملية كتلوين الطوب حيث تعطي إضافة هذا الأكسيد إلى المكونات الرئيسية عند صناعة الطوب ألوان مختلفة ومتدرجة كاللون البني الداكن والفاتح مما يعطي الطوب ظلال تعطيه منظر جمالي وطبيعي أكثر من اللون الأحمر القياسي الذي نراه عادة للطوب، يمكن استخدام أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 في التلوين الصناعي لمنتجات أخرى كالبلاط والبورسلان والخفان والزجاجيات والطلاء والأصبغة والطباعة.

5-5-1 أكسيد الكوبالت Co_3O_4 Cobalt Oxide

مادة صلبة مغناطيسية سوداء اللون. وهو مركب لاعضوي يملك الصيغة Co_3O_4 ، يشكّل مزيج من أكسجينين معروفين للكوبالت هما أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_2O_3 و أكسيد الكوبالت الثنائي CoO لذلك تُكتب صيغته في بعض الأحيان بالشكل $Co^{II}Co^{III}_2O_4$ أو بالشكل $CoO \cdot Co_2O_3$. تعدّ البنية البلورية لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 بنية مكعبية من نمط السباينل spinel حيث تتوضع ذرات الكوبالت (II) في مواضع مراكز رباعيات الوجوه بينما تشغل الذرات ثلاثية التكافؤ (III) الفراغات ثمانية الوجوه. يبيّن الشكل (1-7) بنية السباينل لمركب أكسيد الكوبالت.



الشكل (1-7): البنية البلورية لأكسيد الكوبالت Co_3O_4

يتحوّل أكسيد الكوبالت الثنائي Co_3O_4 إلى الأكسيد CoO بتسخينه إلى حرارة حوالي $(600 - 700)^\circ C$ [61]



يعدّ الأكسيد CoO ثابت حرارياً فوق الدرجة $900^{\circ}C$. يملك أكسيد الكوبالت Co_3O_4 الخصائص الآتية:

- درجة انصهاره (Melting Point) $895^{\circ}C$.
- كثافته (density) 6.07 g/cm^3 .
- كتلته الجزيئية (Molar Mass) 240.80 g/mol .
- انحلاله (Solubility in water) لا ينحل في الماء بل ينحلّ في الحموض والأسس.

يستخدم أكسيد الكوبالت Co_3O_4 كملون للفخار والزجاج كما يستخدم كقطب في بطاريات الليثيوم - أيون عندما يكون مسحوق نانوي.

تمّت دراسة الخصائص الفيزيائية للأكاسيد المختلطة والمركّبات الداخلة في اصطناعها باستخدام تقنيات متعددة كتقنية انعراج الأشعة السينية وجهاز التحليل الحراري التفاضلي وجهاز مخصّص بقياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة.

الفصل الثاني

أساسيات النواقل الفائقة

Superconductors Basics

1-2 مقدمة

Introduction

2-2 المميزات الأساسية لحالة الناقلية الفائقة

Fundamental characteristics of the superconducting state

3-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني (type II) - خصائص الحالة المختلطة

Type-II superconductors: Properties of the mixed state

4-2 الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة

Basic properties of the superconducting state

5-2 نظريات الناقلية الفائقة

Superconductivity Theories

إن الناقلية الفائقة ليست ظاهرة عامّة فهي تظهر في المواد التي تتغلب فيها قوى التجاذب بين الكترينين على قوى التنافر، لكن ما الذي يسبب حدوث قوة التجاذب هذه في الأجسام الصلبة؟ في كل الحالات المعروفة حتى الآن يعود سبب قوى التجاذب إلى التفاعل بين الالكترونات والشبكة البلورية وبالتالي فإن التفاعل الكترين - فونون هو المسؤول عن التجاذب الالكتريني الذي يقود إلى الاقتران الالكتريني، وبالنتيجة فإن التجاذب الكترين - الكترين يتغلب على قوة التنافر الكولونية وبالتالي فإن مجمل القوة المؤثرة بين الالكترينين هي قوة تجاذبية. إن أي حالة من حالات المادة لها مميزات محددة وخصائص أساسية كمثال عن ذلك فإن اللزوجة Viscosity هي ميزة من ميزات الحالة السائلة (السائل) وكميزة أخرى فالسائل يأخذ شكل الوعاء الذي يوضع فيه وبما أن حالة الناقلية الفائقة هي حالة من حالات المادة لذلك فلها مميزاتا المحددة وخصائصها الأساسية التي يجب معرفتها.

عند حدوث الانفجار العظيم (Big Bang) وجد نوعان من الجسيمات الأولية هما: البوزونات و الفيرميونات، فكل جسيم أولي هو إما بوزون أو فيرميون وهذا ما يُدعى بالافتراض الإحصائي الكوانتي (quantum statistical postulate) وعلى ذلك فنوع الجسيم الأولي (بوزون - فيرميون) يرتبط بقيمة محددة للسبين بوحدة (\hbar)، فالجسيمات التي سبينها عدد صحيح من \hbar هي بوزونات بينما الجسيمات التي تملك سبين يساوي نصف عدد صحيح من \hbar هي فيرميونات، فالالكترونات مثلاً هي فيرميونات سبينها يساوي $\frac{1}{2}$ ، ووفقاً لمبدأ الاستبعاد لباولي (Pauli exclusions principle) لا يمكن أن يأخذ الكترينين (فيرميونين) نفس الحالة الطاقة في حين يمكن لبوزونين ذلك. هذا هو الفرق الأساسي بين البوزونات والفيرميونات وتبعاً لما سبق فالفيرميونات والبوزونات ستخضع لإحصائيات كوانتية مختلفة؛ فالفيرميونات تخضع لإحصاء فيرمي - ديراك (Fermi-Dirac statistics)، فمن أجل نظام مكوّن من الفيرميونات متوازن حرارياً عند الدرجة T تكون احتمالية أن تشغل الفيرميونات سوية طاقة E يُعطى بتابع التوزع فيرمي - ديراك بالعلاقة:

$$f_F(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B \cdot T] + 1} \quad (2.1)$$

حيث: μ الكمون الكيميائي (الكمون الكيميائي في المعادن وعند درجات الحرارة المنخفضة قريب جداً من سوية فيرمي)، k_B ثابت بولتزمان.

تتبع البوزونات لإحصاء بوز - أينشتاين (Bose-Einstein statistics) فمن أجل نظام مكون من بوزونات حرة في حالة توازن فإن احتمالية أن تشغل البوزونات سوية طاقة E يُعطى بتابع بوز - أينشتاين كما يلي:

$$f_B(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B \cdot T] - 1} \quad (2.2)$$

في بعض الحالات وتحت شروط محددة يمكن للفيرميونات أن تتحول إلى بوزونات ولكن العكس غير صحيح فالبوزونات لا يمكن أن تصبح فيرميونات، وفي اللحظة التي تصبح فيها الفيرميونات بوزونات فإنها تتغير الإحصاء الذي تتبع له وبالنتيجة ستتغير خصائص النظام بشكل جذري وهذا ما يحدث تماماً في النواقل الفائقة عند درجة الحرارة الحرجة (T_c) حيث يمكن للإلكترونين إذا كان بينهما قوة تأثير تجاذبية أن يشكلا زوج الكتروني يعدّ بوزوناً له سبين مساوياً 0 أو 1، ويمكن له أن يتحرك في هذه الحالة ضمن البلورة دون أي احتكاك.

يحدث اقتران الإلكترونات في النواقل الفائقة العادية نتيجة قوة التأثير المتبادلة (الفعالة) بين الإلكترونين وهي قوة تجاذبية تامة، وعندها تدعى أزواج الإلكترونات في النواقل الفائقة عادةً بأزواج كوبر (Cooper pairs).

في الواقع إن كل الكترونيين بينهما قوة تجاذبية يمثلان بوزوناً وإذا اختفت القوة التجاذبية بين هذين الإلكترونين فإنهما سيعودان ليسلكا سلوك الفيرميونات وواقع الأمر أن كل الدراسات التجريبية والنظرية حول النواقل الفائقة تدور كقريب أولي حول فكرة إيجاد أصل قوة التجاذب هذه.

من المهم ملاحظة أن ظاهرة اقتران الفيرميونات على شكل أزواج (أزواج كوبر) لا تزيد فقط من صفة الناقلية الفائقة وإنما قد تكون سبباً في ظهور بعض الحالات المميزة للمادة مثل المائع حيث أن اقتران الفيرميونات كأزواج يُبدي أو يُظهر مواد تتمتع بميوعة فائقة؛ مثال على ذلك فإنه عند الدرجة $2.19^\circ K$ للهيليوم المائع يخضع أو يتعرض لتحوّل إلى مائع فائق، وتحت درجة حرارة التحوّل يُبدي أو يُظهر الهيليوم المائع احتكاك معدوم (لزوجة معدومة) وعندها يتدفق بشكل ملحوظ كما تتدفق التيارات الفائقة (supercurrents) في الناقل الفائق. إن ذرات الهيليوم تتألف من بروتونين ونيوترونين والإلكترونين ولذلك يمكن اعتبارها بوزونات مركبة وأنّ

جزء محدد من هذه البوزونات يكون الاحتكاك بينها محدود وتخضع لتوزع بوزة - أينشتاين عند الدرجة $2.19^\circ K$.

إنّ اقتران الفيرميونات أيضاً يؤدي إلى ظهور حالة الناقليّة الفائقة في النوى والنجوم النيوترونية حيث تتكون النواة الذرية من البروتونات والنيوترونات التي تملك سبين مساوياً $(\frac{1}{2})$ ، فإذا كان عدد البروتونات والنيوترونات في نواة الذرة متساوياً ستسلك النواة عندها سلوك الناقل الفائق، ومما لاشك فيه أن هناك مظاهر أخرى لاقتران الفيرميونات في الطبيعة لسنا على علم بها حتى الآن وأن الناقليّة الفائقة ليست الوحيدة وإنما هي الحالة الأكثر إثارة لاقتران الفيرميونات في الأجسام الصلبة. وتجدر الإشارة إلى أن حدوث ظاهرة الناقليّة الفائقة على نطاق ماكروسكوبي لا يتطلب فقط اقتران الإلكترونات (electron pairing) وإنما يتطلب أيضاً تماسك (ترابط) طويل المدى (long-range phase coherence) وهذين الأمرين ظاهرتان مختلفتان ومستقلتان عن بعضهما في آن واحد.

2-2 المميزات الأساسية لحالة الناقليّة الفائقة

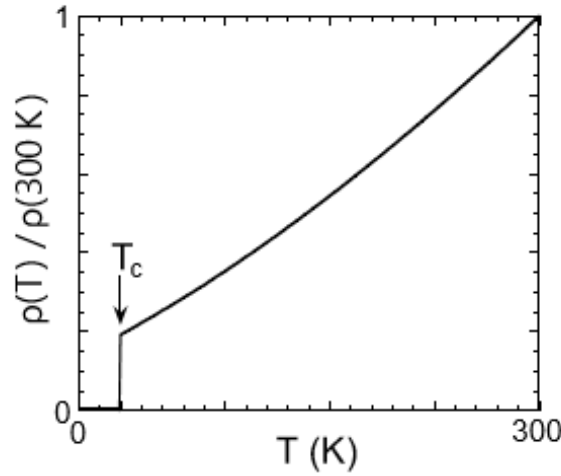
Fundamental characteristics of the superconducting state

إنّ بعض مميزات حالة الناقليّة الفائقة مطابقة لمميزات الحالة العادية للمادة، مثال على ذلك المجال المحظور في الناقل الفائق وارتباطه بسطح فيرمي (Fermi surface) الذي يعدّ ميزة أساسية للمعادن بالإضافة إلى خصائص أخرى مثل كتلة الإلكترون (electron mass) وشحنته (electron charge)، وسرعة فيرمي (Fermi velocity)، والمسار الحر الوسطي للإلكترون (electron mean free path) وغير ذلك، لذلك لا غنى عن هذه المميزات لتوصيف حالة الناقليّة الفائقة. تجدر الإشارة هنا إلى أن نضع بعين الاعتبار أنه في الناقل الفائق عند أي درجة حرارة أكبر من الصفر ($T > 0$) تبقى الغالبية العظمى من الكثرونات الناقليّة بوضعها الطبيعي غير مقترنة على شكل أزواج كوبر.

ومن مميزات الناقل الفائق سنذكر ما يلي [62]:

1-2-2 درجة الحرارة الحرجة (درجة حرارة التحول) Critical Temperature

هي درجة الحرارة التي يحدث عندها الانتقال من طور الناقل العادي إلى طور الناقل الفائق هو تحوّل من الدرجة الثانية **second –order transition** ويحدث عند درجة حرارة تُدعى بدرجة الحرارة الحرجة T_c الموضحة بالشكل (1-2). تعرّف درجة الحرارة الحرجة بأنّها درجة الحرارة التي يتحول عندها الناقل العادي إلى ناقل فائق، وتختلف هذه الدرجة من مادة لأخرى.



الشكل (1-2): تابعة المقاومة الكهربائية على درجة الحرارة، تشير T_c إلى درجة حرارة التحول إلى ناقل فائق.

يوضح الجدولين (1.2) و (2.2) قيم درجة الحرارة الحرجة لبعض النواقل الفائقة المعدنية (التقليدية) والنواقل الفائقة غير التقليدية.

الجدول (1.2): قيم درجة الحرارة الحرجة لبعض النواقل الفائقة المعدنية (التقليدية).

Element	T_c (K)	$\lambda(0)$ (\AA)	ξ_0 (\AA)	$H_c(T)$
Al	1.1	500	16000	0.01
Pb	7.2	390	830	0.08
Sn	3.7	510	2300	0.03
In	3.4	640	4400	0.03
Tl	2.4	920	-	0.02
Cd	0.56	1300	7600	0.003

الجدول (2.2): قيم درجة الحرارة الحرجة لبعض النواقل الفائقة غير التقليدية.

<i>Superconductor</i>	T_c (K)	$\lambda(0)$ (\AA)	$\xi(0)$ (\AA)	$H_{c2}(T)$
Nb	9.2	450	380	0.2
NbTi	9.5	1600	50	14
NbN	16	2000	50	16
Nb ₃ Sn	18.4	800	35	24
Nb ₃ Ge	23	-	35	38
Ba _{0.6} K _{0.4} BiO ₃	31	2200	35	32
MgB ₂	39	850	37	39
UPt ₃	0.5	7800	200	2.8
UBe ₁₃	0.9	3600	170	8
URu ₂ Si ₂	1.2	-	130	8
CeIrIn ₅	0.4	5300	250	1.0
CeCoIn ₅	2.3	-	80	11.9
TmNi ₂ B ₂ C	11	800	150	10
LuNi ₂ B ₂ C	16	760	70	7
K ₃ C ₆₀	19.5	~4800	35	~30
Rb ₃ C ₆₀	30	~4200	30	~55
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	93	1450	13	150
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	135	1770	13	190

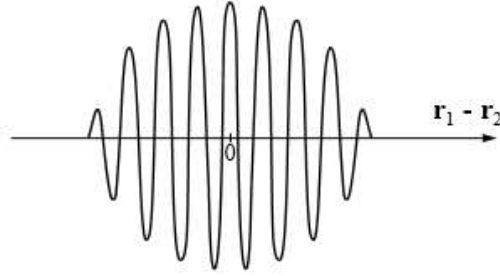
كما ذكرنا سابقاً أن حالة الناقلية الفائقة تتطلب اقتران الإلكترونات وتماسك طور طويل المدى فإنه يتم تعريف درجة الحرارة الحرجة بأنها درجة الحرارة التي يبدأ عندها انتظام الطور أي التي يتحقق عندها تزواج الإلكترونات كمبوزونات لتشكل نظام متماسك من الناقل الفائق. درجة الحرارة الحرجة مقدار ماكروسكوبي يتم تحديدها لكل ناقل فائق تجريبياً فقط فلا توجد صيغة نظرية للتنبؤ بقيمتها لمركب معين، بالإضافة إلى أنه لا توجد قاعدة لتوقع فيما إذا كانت مادة معينة ستخضع للانتقال إلى حالة الناقلية الفائقة عند درجات حرارة منخفضة أم لا. فيما بعد تم تصنيف المواد فائقة الناقلية حسب درجة حرارتها الحرجة إلى فئتين:

1- مواد فائقة الناقلية منخفضة درجة الحرارة (Low Temperature Superconductor) واختصاراً (LTC) وتسمى أيضاً المواد فائقة الناقلية التقليدية، مثل الزئبق والرصاص، تتصف هذه المواد بانخفاض درجة حرارة تحولها " أقل من $30^\circ K$ "

2- مواد فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة (High Temperature Superconductor) واختصاراً (HTC) وتسمى أيضاً المواد فائقة الناقلية غير التقليدية، كالأكاسيد المختلطة (السيراميكيات) وتمتاز بارتفاع درجة حرارة تحولها " أعلى من $30^\circ K$ وتصل حوالي $135^\circ K$ ".

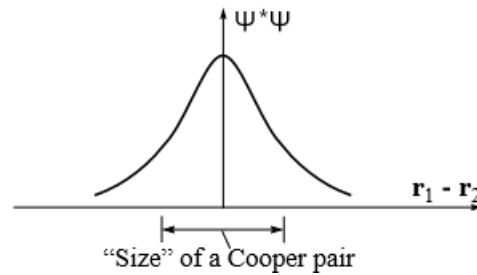
2-2-2 التابع الموجي لزوج كوبر Cooper-pair wave function

يتميّز أي جسيم في ميكانيك الكم بتابع موجي $\psi(r)$ ، وبالتالي فإن زوج كوبر أيضاً يملك تابعاً موجياً $\psi(r_1, r_2)$ ، حين أن r_1, r_2 هما موضعَي الإلكترونين في زوج كوبر على الترتيب في الفضاء الحقيقي، والفرق $r_1 - r_2$ يعبر عن الأحداثيات النسبية الشكل (2-2).



الشكل (2-2): مخطط توضيحي للتابع الموجي للنواقل الفائقة التقليدية، نصف قطر الزوج (100-1000)nm وطول الموجة 1nm لذلك فإن نصف قطر الزوج يساوي مئات الأطوال الموجية (المقطع هنا يبين جزء صغير فقط)، تواتر الاهتزاز من رتبة $10^{15} Hz$ ($f = \frac{2E_F}{h}$).

التابع الموجي لزوج كوبر ψ هو مقدار عقدي له سعة amplitude وطور phase. من خلال التعريف فإن احتمالية تواجد زوج كوبر في الفضاء الحقيقي تُعطى بالجاء $\psi \cdot \psi^*$ حيث ψ^* هو المرافق العقدي complex conjugate ψ ، يوضح الشكل (3-2) التوزيع الاحتمالي لزوج كوبر في الأحداثيات النسبية.



الشكل (3-2): تمثيل تخطيطي للتوزيع الاحتمالي لزوج كوبر في الأحداثيات النسبية، تكون احتمالية الكترنين مقترنين عظمى عندما يكون محصلة القوى بين الإلكترونين هي قوة تجاذبية تامة.

3-2-2 بارامتر الترتيب Order parameter

يُسمّى التابع الموجي لتكثيف الناقلية الفائقة The superconducting condensate أو ما يُسمّى بالناقل الفائق المكثف ببارامتر الترتيب. يعبر هذا البارامتر عن ترتيب النظام المدروس عند الانتقال الطوري "من ناقل عادي إلى ناقل فائق". يُعدّ هذا البارامتر أهم بارامتر لحالة الناقلية الفائقة. بما أن حالة الناقلية الفائقة هي حالة كوانتية تحدث على نطاق ماكروسكوبي لهذا السبب فهي تتميز بتابع موجي وحيد $\psi(r)$. يمتلك هذا التابع سعة وطور ويُعبّر عنه بالشكل:

$$\psi(r) = |\psi(r)| \cdot e^{i\theta(r)} \quad (2.3)$$

حيث: $\theta(r)$ الطور، يتميز هذا التابع بما يلي:

- 1- مقدار عقدي ومستمر في الفضاء الحقيقي.
- 2- تابع ذو قيمة واحدة في أي نقطة أي $\psi \cdot \psi^*$ لها قيمة واحدة في أي نقطة.
- 3- يأخذ هذا البارامتر قيمة الصفر $\psi = 0$ عندما $T \geq T_c$ " قبل التحول إلى ناقل فائق"، ويأخذ قيمة مغايرة للصفر $\psi \neq 0$ عندما يصبح الناقل فائقاً أي عندما $T < T_c$.
- 4- يعطي استنظام هذا التابع $|\psi(r)|^2$ كثافة أزواج كوبر في النقطة r ويعبر عنه بالشكل:

$$|\psi(r)|^2 = \psi(r) \cdot \psi^*(r) = \frac{n_s}{2} \quad (2.4)$$

n_s عدد الإلكترونات فائقة الناقلية وتساوي $n_s = n - n_n$. حيث: n عدد الإلكترونات الكلية الحرّة "الكترونات الناقلية". n_n عدد الإلكترونات التي لا تشترك بالناقلية الفائقة.

وعندئذ يكتب بارامتر الترتيب في الناقل الفائق التقليدي بالشكل:

$$\psi(r) = \left(\frac{n_s}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\theta(r)} \quad (2.5)$$

ما يمكن ملاحظته أنّه عند غياب الحقل المغناطيسي ومن أجل $T < T_c$ يكون للطور نفس القيمة داخل الناقل الفائق، بينما تكون قيمة الطور $\theta(r) = 0$ مساوية للصفر عندما $T \geq T_c$ وبالتالي يمكن القول أنّه عند درجات الحرارة الأخفض من T_c سيكون هناك تماسك طوري في العينة بأكملها. وعلى الرغم من عدم إمكانية

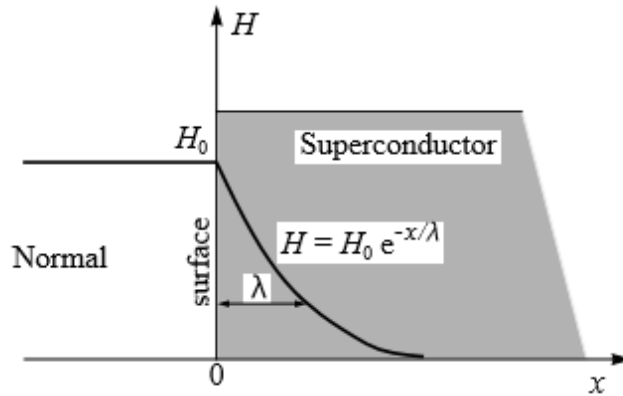
قياس القيمة المطلقة للطور $\theta(r)$ إلا أن تدرج الطور ∇ يحدّد لنا التيار الفائق الذي يتدفق بين منطقتي ناقل فائق (The Josephson current).

4-2-2 عمق الاختراق Penetration depth

نعلم أن الناقل الفائق يطرد الحقل المغناطيسي الضعيف من داخله، لكن مابنيته التجارب بصورة دقيقة أن الحقل المغناطيسي يخترق الناقل الفائق خلال طبقة سطحية رقيقة وذلك عندما يتم تطبيق الحقل المغناطيسي بشكل موازي لسطح الناقل الفائق أو موازٍ للسطح البيني (معدن عادي- معدن فائق) كما هو موضح في الشكل (4-2) وبعد ذلك يتلاشى (يضمحل) ضمن مادة الناقل الفائق أسياً وفقاً للعلاقة:

$$H(x) = H_0 \cdot e^{-x/\lambda} \quad (2.6)$$

يوضّح هذا الطول المعنى الفيزيائي لـ λ التي سميت بعمق اختراق لندن للحقل المغناطيسي.



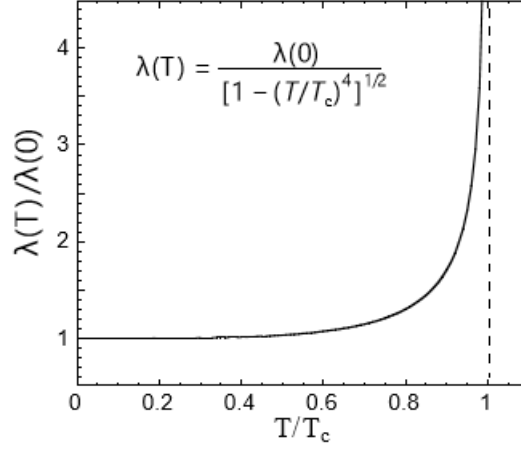
الشكل (4-2): اختراق الحقل المغناطيسي لعينة ناقل فائق، λ هي عمق الاختراق.

حيث H_0 قيمة الحقل المغناطيسي خارج الناقل الفائق (والمطبق موازياً للسطح)، مايمكن ملاحظته من الشكل أن الحقل المغناطيسي الخارجي يستطيع أن يخترق الناقل الفائق خلال المسافة λ فقط.

يرتبط عمق الاختراق مباشرة مع كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية n_s والذي بدوره يرتبط مع درجة الحرارة، وبالتالي فإن λ تعتمد على درجة الحرارة أيضاً. تعطى العلاقة التجريبية التي تربط عمق الاختراق λ بدرجة الحرارة بالشكل:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{[1 - (T/T_c)^4]^{1/2}} \quad (2.7)$$

يبين الشكل (5-2) تابعة عمق الاختراق λ لدرجة الحرارة.



الشكل (5-2): تابعة عمق الاختراق على درجة الحرارة.

1-4-2-2 معادلات لندن - عمق اختراق لندن λ_L

London Equations- London Penetration Depth

تتبا الأخوين لندن London brothers بوجود عمق الاختراق وهذا ماتم إثباته لاحقاً من خلال التجارب. بالنظر إلى معادلتى لندن اللتان تصفان الحقلين الكهربائي والمغناطيسي الميكروسكوبيين:

$$E = \frac{d}{dt} (\Lambda \cdot J_S) \quad (2.8)$$

$$H = -c \text{ curl}(\Lambda \cdot J_S) \quad (2.9)$$

$$\text{حيث:} \quad \Lambda = \frac{m^2}{n_s \cdot e^2} = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} \quad (2.10) \quad \text{بارامتر خاص لهذه الظاهرة}$$

إن معادلتى لندن السابقتين مشتقتان من نموذج المائع الثنائي (Two-fluid model) الذي يفترض أن الإلكترونات الحرة مقسمة إلى مجموعتين: الإلكترونات الناقلية الفائقة و الإلكترونات الناقلية العادية فيكون n_s كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية n_n كثافة الإلكترونات الناقلية العادية وبالتالي يصبح إجمالي إلكترونات الناقلية

الحرة هو $n = n_s + n_n$. ينخفض عدد الكترونات الناقلية الفائقة n_s كلما ازدادت درجة الحرارة من $T_c \leftarrow 0$ مع اعتبار أن العدد n_s ثابت في كل مكان من الناقل الفائق.

معادلة لندن الأولى هي ببساطة قانون نيوتن الثاني للإلكترونات فائقة الناقلية ويترتب على هذه المعادلة أنه في الحالة التي يكون $\frac{dj_s}{dt} = 0$ لن يكون هناك حقل كهربائي داخل الناقل الفائق. وعند دمج معادلة لندن الثانية بمعادلة ماكسويل $\text{curl } H = \frac{4\pi j}{c}$ نحصل على النتيجة التالية:

$$\nabla^2 H = \frac{H}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

نفهم من العلاقة السابقة أن الحقل المغناطيسي سيضمحل أسياً داخل العينة تبعاً لـ λ . كما هو موضح في الشكل (2-4). يوضح هذا الطول المعنى الفيزيائي للكمية Λ التي تم تعريفها بصيغة المعادلة (2.10). وسميت عمق اختراق لندن للحقل المغناطيسي وأعطيت بالعلاقة:

$$\lambda_L = \left(\frac{m^* \cdot c^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

حيث: λ_L عمق اختراق لندن، m^* الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة، e شحنة الإلكترون، c سرعة الضوء في الخلاء.

باستبدال قيم الثوابت في المعادلة السابقة، باعتبار الناقل الفائق هو معدن، عند الدرجة $T = 0$ تكون كل الإلكترونات هي إلكترونات فائقة الناقلية أي $(n_s = n = 10^{22} \text{ cm}^{-3})$ سنحصل على قيمة $\lambda_L \approx 530 \text{ \AA}$ نلاحظ أن هذا الطول أكبر بشكل معتبر من المسافة بين الذرات والتي تقدر ببضع أنغسترومات. يبين الجدولين (1.2) (2.2) قيم $\lambda(0)$ لبعض النواقل الفائقة المعدنية (التقليدية) والنواقل الفائقة غير التقليدية.

2-2-5 طول الترابط *Coherence length* وحجم زوج كوبر *Cooper-pair size*

يُعرف طول الترابط ξ_{GL} في إطار نظرية جينزبورغ - لاندau Ginzburg-Landau بأنه المقياس المميز الذي تحدث بناءً عليه تغيرات بارامتر الترتيب ψ ، على سبيل المثال ضمن حقل مغناطيسي متغير مكانياً أو بالقرب من حدود ناقل فائق - معدن عادي (الوصلات). في الكثير من المراجع نجد أن المسافة بين الإلكترونين

في زوج كوبر (والذي يسمّى بحجم زوج كوبر) يمكن أن يُطلق عليها اسم طول الترابط ومع ذلك فإن هذا التعريف غير صحيح حيث $\xi \neq \xi_{GL}$ والسبب هو لأن الناقلية الفائقة تتطلب اقتران الكتروني وبداية تماسك طور طويل المدى وهاتان الظاهرتان الفيزيائيتان مختلفتان ومستقلتان عن بعضهما البعض. فطول الترابط ξ_{GL} يحدد تغيّرات بارامتر الترتيب للناقل الفائق المكثف، بينما يرتبط حجم زوج كوبر ξ بالتابع الموجي لزوج كوبر كما هو مبين بالشكل (2-3).

بالإضافة إلى أن طول الترابط يعتمد على درجة الحرارة $\xi_{GL}(T)$ بينما حجم زوج كوبر يكون مستقل عنها، وبالتالي يمكن القول أن طول الترابط وحجم زوج كوبر لا يرتبطان ببعضهما البعض.

في إطار نظرية BCS للنواقل الفائقة العادية يُدعى طول الترابط ξ_0 الذي يتم تحديده من عرض المجال المحظور عند الدرجة $0^\circ K$ بطول الترابط الفعلي ويُعطى بالعلاقة:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (2.13)$$

حيث: v_F سرعة فيرمي "على سطح فيرمي"، $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ثابت بلانك.

تتوافق قيم طول الترابط وقيم حجم زوج كوبر عند الدرجة $(T = 0^\circ K)$ في النواقل الفائقة العادية وبتقدير قيمة ξ_0 التي يتم حسابها من المعادلة (13.2) بعد تعويض الثوابت سنحصل على $\xi_0 \approx 3 \times 10^3 \text{ \AA}$.

يمكن الحصول على طول الترابط ξ_{GL} من معادلة GL الأولى في حالة عدم وجود حقل مغناطيسي ويعطى بالعلاقة [63].

$$\xi_{GL} = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha(T)} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

في إطار نظرية جينزبورغ - لاندau تعطى تابعة طول الترابط بدرجة الحرارة في النواقل الفائقة (النقية) عند درجات حرارة قريبة من T_c بالعلاقة [62]:

$$\xi_{GL}^c(T) = 0.74 \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

أما بالنسبة للنواقل الفائقة غير النقية تعطى العلاقة السابقة كما يلي:

$$\xi_{GL}^d(T) = 0.85(\xi_0 \cdot \ell)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

حيث: ℓ طول المسار الحرّ الوسطي نلاحظ من المعادلتين السابقتين أن $\xi_{GL}^{c,d} \rightarrow \infty$ عندما $T \rightarrow T_c$ وبالتالي تكون تابعة طول الترابط مشابهة لتابعة عمق الاختراق لدرجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (5-2).

6-2-2 بارامتر جينزبورغ - لاندau *Ginzburg-Landau parameter k*

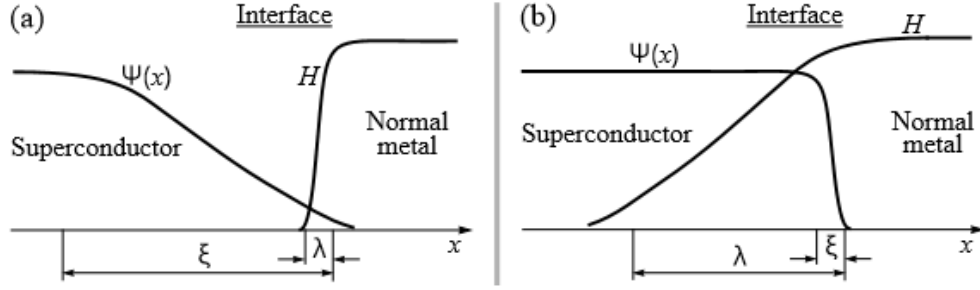
تعرف النسبة $\left(\frac{\lambda}{\xi_{GL}}\right)$ ببارامتر جينزبورغ - لاندau، يرمز له بالرمز k وهو نسبة الطولين المميزين للناقل الفائق؛ عمق الاختراق وطول الترابط. يعطى هذا البارامتر بالعلاقة:

$$k = \frac{\lambda}{\xi_{GL}} \quad (2.17)$$

يُعتبر هذا البارامتر من البارامترات المميزة للناقل الفائق إذ تُعدّ قيمته مستقلة عن درجة الحرارة بالقرب من درجة حرارة التحول مما يسمح له بالتمييز بين النمط الأول (*type I*) والنمط الثاني (*type II*) للنواقل الفائقة، وكمثال على ذلك يُعطى عمق الاختراق لمعدن الألمنيوم $\lambda = 500 \text{ \AA}$ وطول الترابط $\xi_0 = 16000 \text{ \AA}$ في الجدول (1.2) وبالتالي يكون $k \ll 1$. يمكن القول أن هذه النسبة تكون أصغر من الواحد $1 \ll k$ في نواقل النوع الأول (التقليدية) في حين يكون $k \gg 1$ في النواقل الفائقة من النمط الثاني (غير التقليدية). وهنا يكون عمق الاختراق في هذا النمط أكبر بكثير من طول الترابط $\xi_{GL} < \lambda$ وبشكل آخر كما حدده (Abrikosov) فإن كل ناقل فائق يكون فيه $k < \frac{1}{\sqrt{2}}$ يكون ناقل فائق من النمط الأول بينما يكون الناقل الفائق من النمط الثاني إذا كان $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ وبالتالي فإن غالبية النواقل الفائقة المعدنية هي نواقل فائقة من النمط الأول.

الفرق الأساسي بين النوعين الأول (*type I*) والثاني (*type II*) من النواقل الفائقة هو أنها تبدي استجابات مختلفة للحقول المغناطيسية الخارجية (أثر مايسنر) فالنواقل الفائقة من النوع الأول *type I* تطرد التدفق المغناطيسي من داخلها بشكل تام، بينما تُظهر النواقل الفائقة من النمط الثاني *type II* نفس السلوك فقط من أجل الحقول المغناطيسية ذات الشدات المنخفضة أما الحقول الخارجية ذات الشدات الأكبر فهي تطردها بشكل

جزئي فقط، يعود السبب إلى أن الطاقة السطحية للسطح البيني بين منطقة الناقل العادي من الناقل ومنطقة الناقل الفائقة تكون موجبة لنواقل النمط الأول وسالبة لنواقل النوع الثاني. يوضح الشكل (2-6) التغيرات المكانية لبارامتر الترتيب والحقل المغناطيسي في المناطق المجاورة للسطوح البينية معدن عادي-ناقل فائق ضمن مادة الناقل الفائقة من أجل نوعي النواقل الفائقة التقليدية وغير التقليدية.



الشكل (2-6): التغيرات المكانية لبارامتر الترتيب والحقل المغناطيسي عند السطوح البينية

(a): نواقل فائقة من النمط الأول $k \gg 1$ (b): نواقل فائقة من النمط الثاني $k \ll 1$

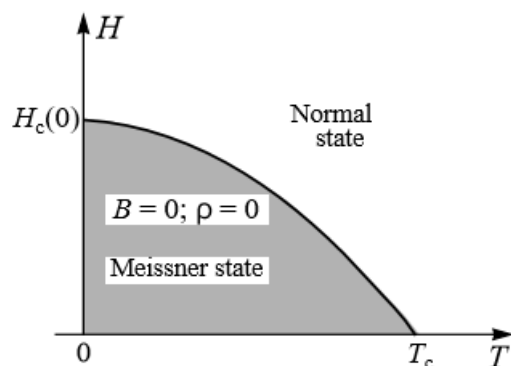
7-2-2 الحقل المغناطيسي الحرج *Critical magnetic field*

باستثناء النيوبيوم والفاناديوم فإن كل العناصر فائقة الناقلية وبعض خلائطها تنتمي إلى النمط الأول من النواقل الفائقة *type I* ، وكما نعلم سابقاً أن حالة الناقلية الفائقة تتدمر عند وجود حقل مغناطيسي كبير بشكل كافٍ يسمّى الحقل المغناطيسي الحرج. يتبع تغير الحقل المغناطيسي الترموديناميكي الحرج لدرجة الحرارة من أجل النواقل الفائقة من النمط الأول وفقاً للعلاقة التقريبية الآتية:

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

$H_c(0)$: قيمة الحقل المغناطيسي الحرج عند الدرجة الصفر المطلق. وبالتالي تبدي النواقل الفائقة استجابات مختلفة للحقول المغناطيسية الخارجية، ولذلك تمّ تصنيفها وفقاً لذلك إلى نمطين:

1- مواد فائقة الناقلية من النمط الأول (*Type I*) يكون فيها طول الترابط $\lambda <$ عمق الاختراق: تملك هذه المواد حقل حرج واحد فقط H_c وتعود من حالتها فائقة الناقلية إلى حالتها العادية عندما تتجاوز قيمة الحقل المطبق عليها الحقل الحرج H_c . تميل هذه النواقل الفائقة لأن تكون نواقل فائقة ذات درجات حرارة منخفضة وحقول منخفضة وهذا ما يجعل إمكانية إيجاد تطبيقات أو تقانات مثيرة لهذا النوع محدوداً. يوضح الشكل (7-2) تابعة الحقل الحرج $H_c(T)$ لدرجة الحرارة في النواقل الفائقة من النمط الأول *type I*.

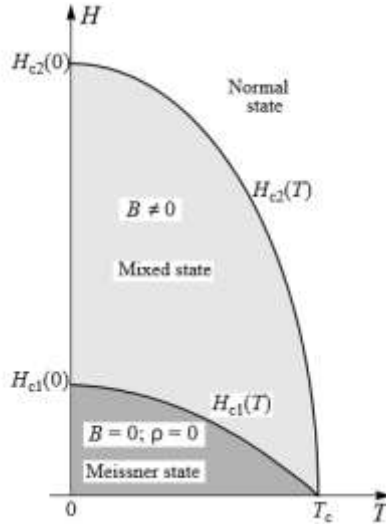


الشكل (7-2): تابعة الحقل الحرج لدرجة الحرارة $H_c(T)$ في النواقل الفائقة *type I*.

$H_c > H$ حالة ناقلية فائقة (حالة Meissner)، $H_{c1} < H$ حالة عادية (Normal state)

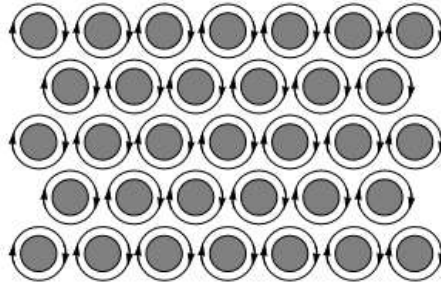
2- مواد فائقة الناقلية من النمط الثاني (*Type II*) يكون فيها طول الترابط $\lambda >$ عمق الاختراق: لها حقلين حرجين الحقل الحرج الأدنى H_{c1} (lower critical field)، والحقل الحرج الأعلى H_{c2} (upper critical field) كما هو مبين في الشكل (8-2). في هذا النوع من النواقل الفائقة يطرد الناقل الفائق كل الحقول المطبقة التي تكون قيمتها أصغر من H_{c1} بشكل كامل من العينة (تماماً كما يحدث في حالة الناقل الفائق من النمط الأول من أجل الحقول الأقل من H_c)، لا يعود الناقل الفائق إلى حالته العادية عند خضوعه لحقل مغناطيسي خارجي قيمته أكبر من قيمة H_{c1} وإنما بعد القيمة H_{c2} ويبقى الناقل الفائق بين القيمتين H_{c1} و H_{c2} في حالة مختلطة « حالة دوامية ». فوق القيمة H_{c1} يبدأ الحقل المغناطيسي باختراق الناقل الفائق على شكل أنابيب دقيقة تسمى دوامات vortices التي تجعل الناقل الفائق يظهر بصورة شبكة مثلثية منتظمة. نواقل هذا النوع هي نواقل

فائقة ذات درجات حرارة مرتفعة وتتحمل حقولاً كبيرة لذا قد تكون مفيدة في الكثير من التطبيقات كونها تستطيع حمل تيارات كبيرة.



الشكل (8-2): مخطط طوري مغناطيسي يوضح تابعة H_{c1} ، H_{c2} لدرجة الحرارة في النواقل الفائقة من النمط الثاني $H < H_{c1}$. type II حالة الناقلية الفائقة (حالة Meissner)، $H_{c1} < H \leq H_{c2}$ حالة ناقلية فائقة (الحالة المختلطة)، $H \geq H_{c2}$ الحالة العادية.

تتألف كل دوامة vortex من نواة (لب) من ناقل عادي يكون فيه الحقل المغناطيسي كبير محاطاً بمنطقة من الناقل الفائق يمكن تشبيهها بأسطوانة طويلة محورها يوازي الحقل المغناطيسي الخارجي. قيمة بارامتر الترتيب داخل هذه الأسطوانة يساوي الصفر $\psi = 0$ ونصف قطر الأسطوانة يكون مساوياً لطول الترابط ξ_{GL} . يدور التيار الفائق حول الدوامة خلال منطقة نصف قطرها يتناسب طردياً مع عمق الاختراق وكل دوامة تحمل كم تدفق مغناطيسي كما هو مبين في الشكل (9-2).



الشكل (9-2): دوامات الحالة المختلطة في النواقل الفائقة من النمط الثاني type II، يشير اللون الرمادي إلى لب الدوامة حيث تكون حالة ناقل عادي والحقل المغناطيسي يخترق العينة بشكل كامل.

8-2-2 Critical current الحرج

لا يتم تدمير حالة الناقلية الفائقة فقط بالحقول المغناطيسية وإنما يمكن ذلك بإمرار تيارات مستمرة (dc). يعرف التيار الحرج I_c (Critical current) بأنه أعظم قيمة للتيار يمكن للناقل الفائق إمرارها وفوق هذه القيمة يدمر التيار أزواج كوبر وبالتالي يدمر حالة الناقلية الفائقة. بمعنى آخر هي أصغر قيمة للتيار تلزم لتدمير أزواج كوبر. وهكذا فإن أي ناقل فائق يمكن وصفه من خلال كثافة تيار حدية j_c (قيمة التيار مقسومة على مساحة المقطع العرضي للمسار الذي يتدفق وفقه التيار).

إن تابعة كثافة التيار لدرجة الحرارة $j_c(T)$ تكون مشابهة لتابعة الحقل الحرج لدرجة الحرارة $H_c(T)$ المبينة في الشكل (2-7). تقدر قيمة التيار الحرج عند الدرجة $T = 0^\circ K$ باستخدام سرعة الإلكترون على سطح فيرمي $v_F = \frac{\pi \Delta \xi_0}{\hbar}$ وكثافة المائع الفائق n_s المعطاة بالمعادلة (2.12) والسرعة الحدية (العظمى) لأزواج كوبر $v_c \approx \frac{\Delta}{m \cdot v_F}$ وفق العلاقة الآتية:

$$j_c = n_s \cdot e \cdot v_c \approx n_s \cdot e \frac{\Delta}{m \cdot v_F} = \frac{\hbar \cdot c^2}{16\pi \cdot e \lambda_L^2 \cdot \xi_0} \quad (2.19)$$

حيث: m كتلة الإلكترون.

يمكن التعبير عن كثافة التيار الحدية التي تم إيجادها في المعادلة (2.19) بدلالة الحقل المغناطيسي الحرج $H_c(0)$ وباستخدام طاقة التكثيف على النحو الآتي:

$$\frac{H_c^2(0)}{8\pi} = \frac{1}{2} N(0) \Delta^2(0) \quad (2.20)$$

حيث: $N(0) = \frac{k_F \cdot m}{(\pi \hbar)^2}$ هي كثافة الحالات القريبة من سطح فيرمي و $n_s = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ هي الكثافة الإلكترونية و $\xi_0 = \frac{\hbar \cdot v_F}{\pi \Delta(0)}$ وبالتالي نحصل على عبارة كثافة التيار الحرج في جملة الواحدات السغوية بالشكل:

$$j_c \simeq \frac{1}{4\pi\sqrt{3}} \frac{c \cdot H_c(0)}{\lambda_L(0)} \quad (2.21)$$

تعطي نظرية BCS ونظرية جينزبورغ-لانداو نفس علاقة كثافة التيار مع اختلاف بسيط في الثوابت العددية.

9-2-2 مقاييس الطاقة Energy scales

توصف حالة الناقلية الفائقة بعدة مقاييس للطاقة تعطى بدلالة درجة الحرارة الحرجة $(k_B.T_c)$ ، ومن هذه المقاييس: الفجوة الطاقية للاقتزان وفجوة ترابط الطور وتصلب الطور وطاقة التكثيف.

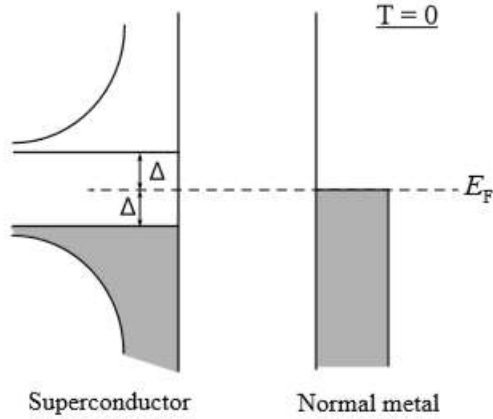
1-9-2-2 الفجوة الطاقية للاقتزان $(2\Delta_p)$ Pairing energy gap

هي أصغر طاقة يجب أن تمتلكها الإلكترونات لتشكل أزواج كوبر، أي تقيس طاقة الربط التي تشد كل الكترون إلى الآخر. وكما نعلم أن حالة الناقلية الفائقة تتطلب اقتران الإلكترونات وبداية تماسك طور طويل المدى (اتساق) وأن هاتين الظاهرتين مستقلتان عن بعضهما وتحدثان في درجتين حرارة مختلفتين T_{pair} و T_c على الترتيب ويكون $T_c \leq T_{pair}$.

في النواقل الفائقة من النوع الأول دائماً تكون $T_c = T_{pair}$ وبنفس الوقت فإن $T_c < T_{pair}$ في معظم النواقل الفائقة من النوع الثاني.

ترتبط فجوة الاقتزان $2\Delta_p$ بشكل مباشر بمقياس الطاقة $(k_B.T_c)$ أي $2\Delta_p \propto k_B.T_c$ وبنفس الوقت فإن قيمة فجوة تماسك الطور أيضاً تتناسب مع $(k_B.T_c)$ أي أن $2\Delta_c \propto k_B.T_c$. وبشكل عام يختلف عامل التناسب هذا في الحالتين، تم تحديده تجريبياً بقيم متغيرة تتراوح بين 3.2 و 6 حسب الحالة.

تُسمى الطاقة التي تسبب ربط الكترونين كزوج كوبر بفجوة الطاقة $2\Delta_p$ لأنه عند انتقال المعدن من حالته العادية إلى حالة الناقلية الفائقة ستظهر فجوة طاقة صغيرة في العصابة عند سوية فيرمي ونتيجة لذلك فإن النظام الإلكتروني غير قادر على امتصاص كميات صغيرة عشوائية من الطاقة. تختلف فجوة الطاقة هذه تماماً عن أصلها في أنصاف النواقل حيث يمكن القول وفقاً لنظرية عصابات الطاقة band theory أن عصابات الطاقة هي نتيجة للبنية السكونية للشبكة (static lattice structure). بينما فجوة الطاقة في النواقل الفائقة صغيرة جداً وتنتج عن قوى التجاذب بين الإلكترونات في الشبكة التي تلعب دوراً ثانوياً في ذلك. يوضح الشكل (10-2) توضّع فجوة الطاقة على جانبي سوية فيرمي في الناقل الفائق:



الشكل (2-10): كثافة الحالات بالقرب من سوية فيرمي في الناقل الفائق

عند الدرجة $T = 0$ فإن كل الإلكترونات تأخذ حالات تقع تحت فجوة الطاقة ولكي تتجاوز الإلكترونات فجوة الطاقة يجب إثارتها بتقديم طاقة مساوية على الأقل لـ $2\Delta(0)$.

2-9-2-2 فجوة طاقة ترابط الطور ($2\Delta_c$) Phase coherence energy gap

هي طاقة تكاثف أزواج كوبر عندما تتماسك مع بعضها مظهرةً اتساقاً في الطور. تعتمد قيمة فجوة طاقة ترابط الطور أيضاً على درجة الحرارة وتابعيتها لدرجة الحرارة مشابهة لما ورد في الشكل (2-10). ونظراً لكون تكاثف أزواج كوبر يشبه تكاثف بوز آينشتاين الذي يحدث في فضاء كمية الحركة يمكن القول بأن قيم فجوة الاقتران وفجوة ترابط الطور تعتمد على الاتجاه أي $\Delta_c(k)$ و $\Delta_p(k)$ حيث k هو المتجه في فضاء كمية الحركة وأنّ لهما تناظرات مختلفة وتكون غير متماثلة المناحي في النواقل الفائقة الغير تقليدية. وكما ذكر سابقاً أنّ تغيرات $|\psi|$ في فضاء كمية الحركة هو دائماً متناسب مع تغيرات فجوة ترابط الطور Δ_c وليس مع Δ_p وفي النواقل الفائقة غير التقليدية يتزامن تناظر بارامتر الترتيب مع تناظر فجوة طاقة الاقتران Δ_p لأنه في النواقل الفائقة التقليدية نحن نملك فقط فجوة طاقة واحدة هي $\Delta = \Delta_p$.

3-9-2-2 تصلب الطور Ω_{ph} Phase stiffness

هو مقياس طاقة يقيس قدرة الناقل الفائق على حمل التيار الفائق (Supercurrent). يمكن تحديد قيمة تصلب الطور عند الدرجة $T = 0^\circ K$ وكثافة المائع الفائق $n_s(0)$ وطول الترابط $\xi_{GL}(0)$ وفق العلاقة الآتية [62]

$$\Omega_{ph} = \frac{A \cdot k_{\beta} h^2 n_s(0) \xi_{GL}(0)}{4m^*} = \frac{A \cdot k_{\beta} (\hbar c)^2 n_s(0) \xi_{GL}(0)}{16e^2 \lambda_L^2(0)} \quad (2.22)$$

حيث: m^* الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة، $\lambda_L(0)$ عمق اختراق لندن عند الدرجة $T = 0^\circ K$ ، c سرعة الضوء في الخلاء، A عدد صحيح للترتيب يبدأ من الـ 1.

ولتحديد أهمية ترجّحات الطور phase fluctuations يمكن مقارنة قيمة تصلّب الطور مع مقياس الطاقة $k_{\beta} \cdot T_c$. فإذا كان $\Omega_{ph} \gg k_{\beta} \cdot T_c$ ستكون ترجّحات الطور عندئذٍ غير مهمة وفي هذه الحالة يحدث اقتران الأزواج وتماسك الطور طويل المدى في نفس الوقت عند الدرجة T_c . وإذا كان $\Omega_{ph} \approx k_{\beta} \cdot T_c$ لا يمكن إهمال ترجّحات الطور وفي هذه الحالة سيحدث اقتران الأزواج على الأرجح عند درجات حرارة أعلى من T_c .

2-2-9-4 طاقة التكثيف Condensation energy

تعدّ حالة الناقلية الفائقة حالة منظمة أكثر من حالة الناقلية العادية لذلك يمكن اعتبارها أفضل من الحالة العادية عند الحديث عن الطاقة الحرة ومع ذلك كما نعلم أن حالة الناقلية الفائقة يتم تدميرها بواسطة حقل مغناطيسي حرج H_c يرتبط ترموديناميكياً بفروقات الطاقة الحرة بين الحالة العادية وحالة الناقلية الفائقة عند الحقل الصفري zero field. تمثل هذه الفروقات طاقة التكثيف لحالة الناقلية الفائقة.

يمكن تحديد قيمة طاقة التكثيف الكلية لوحدة الحجم من خلال طاقة التكثيف لزوج كوبر فردي $2\Delta_c$ وبالتالي تكون طاقة التكثيف الكلية في وحدة الحجم تقريباً:

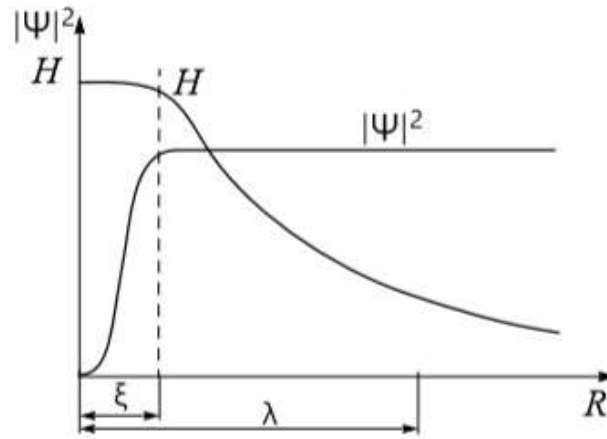
$$\frac{n_s}{2} \times 2\Delta_c \quad (2.23)$$

حيث n_s هي كثافة أزواج كوبر في الناقل الفائق.

3-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني (type II) - خصائص الحالة المختلطة

Type-II Superconductors: Properties of the Mixed State

اكتشفت الحالة الدوامية للنواقل الفائقة تجريبياً من قبل Shabnikov ونظرياً من قبل Abrikosov وعُرفت حينها بالحالة المختلطة Mixed State. لوحظت هذه الحالة من أجل الحقول المغناطيسية المطبقة بين القيمتين H_{c1} ، H_{c2} . يصبح الناقل الفائقة ناقلاً عادياً من أجل H_{c2} ويكون اختراق الحقل المغناطيسي للعينة كاملاً (يتغلغل الحقل المغناطيسي تماماً عندها). في بعض الحالات تصل قيمة H_{c2} إلى قيم أعلى بقليل H_{c3} حيث $H_{c3} \approx 1.7 H_{c2}$ من أجل هذا الحقل يتشكل في المنطقة السطحية غلاف سطحي تستمر فيه الحالة المختلطة حتى الوصول إلى قيمة H_{c3} . يوضح الشكل (11-2) التغيرات المكانية للحقل المغناطيسي H_c وبارامتر الترتيب ψ داخل وخارج الدوامة.



الشكل (11-2): التغيرات المكانية للحقل المغناطيسي وبارامتر الترتيب للنواقل الفائقة من النوع II داخل وخارج الدوامة حيث R هي المسافة من مركز الدوامة.

تتوقع نظرية جينزبورغ-لاندائو أن جداء الحقل الحرج $H_c(T)$ وعمق الاختراق $\lambda(T)$ وطول الترابط $\xi_{GL}(T)$ سيكون مساوياً للتدفق الكمي المغناطيسي (Magnetic flux quantum) كما هو موضح على النحو:

$$H_c(T) \cdot \lambda(T) \cdot \xi_{GL}(T) = \frac{\hbar}{2\sqrt{2} \cdot e \cdot \mu_0} = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \mu_0} \quad (2.24)$$

حيث: $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0679 \times 10^{-15} T \cdot m^2 (web)$ وفي إطار نظرية جينزبورغ-لاندائو فإن:

$$H_{c2}(T) = \sqrt{2} \cdot k \cdot H_c \quad (2.25)$$

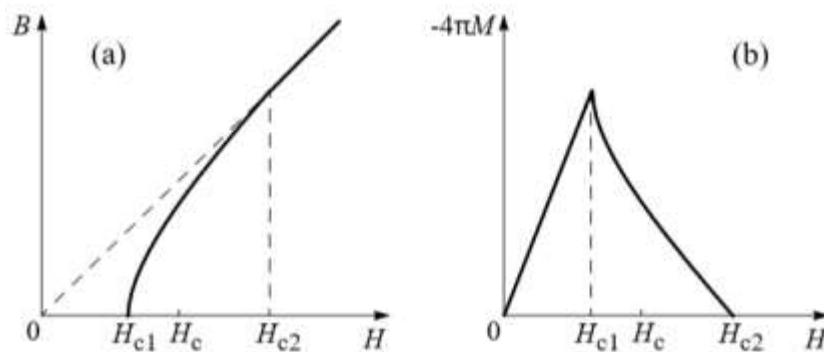
حيث k هو بارامتر جينزبورغ-لانداو، باستبدال هذا المقدار في المعادلة (2.24) نحصل على:

$$\phi_0 = 2\pi \cdot \xi_{GL}^2 \cdot H_{c2} \quad (2.26)$$

تعد هذه العلاقة نتيجة هامة يتم استخدامها غالباً لحساب طول الترابط في النواقل الفائقة من النمط الثاني. إنَّ القيم العليا للحقل المغناطيسي الحرج للنواقل الفائقة التقليدية صغيرة جداً (أقل من 1T) وتصبح هذه القيم أكبر بكثير في النواقل الفائقة غير التقليدية. يمكن أن تصل قيمة الحقل المغناطيسي الحرج الموازية للمحور (c) في النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة (ثلاثية الطبقة) إلى ما يقارب 50T عند الدرجة $0^\circ K$ وإلى القيمة $250T$ من أجل الحقل الموازي للمستويات (ab) عند نفس درجة الحرارة.

تُعتبر الغالبية العظمى من النواقل الفائقة نواقل من النوع الثاني وهي تسلك نفس السلوك في الحالة المختلطة، حيث يدخل التدفق المغناطيسي الناقل الفائق في شكل تدفق مغناطيسي كمي. في هذا النوع من النواقل الفائقة يكون عمق الاختراق في هذا النمط أكبر بكثير من طول الترابط $\lambda < \xi_{GL}$.

تحدث الحالة المختلطة بين الحقل المغناطيسي H_{c1} و H_{c2} . سميت هذه الحالة بالمختلطة لأنها تتميز باختراق جزئي للحقل المغناطيسي في داخل عينة فائقة الناقلية. يُظهر الشكل (2-12) منحنى التمتعظ للنواقل الفائقة من النوع الثاني *type II* لأحد الدوامات الموازية للحقل المغناطيسي الخارجي المطبق.



الشكل (2-12): منحنيات التمتعظ للنواقل الفائقة من النوع الثاني، (a) تابعة التحريض المغناطيسي للحقل المغناطيسي الخارجي، (b) تابعة التمتعظ للحقل المغناطيسي الخارجي.

عندما يكون $(H < H_{c1})$ يكون $(B = 0)$ داخل الدوامة، وإذا كان $H_{c1} < H < H_{c2}$ يزداد الحقل B باطراد أثناء اختراقه الناقل الفائق، وتبقى قيمة هذا الحقل أقل من الحقل الخارجي طالما $H < H_{c2}$ وعند $H = H_{c2}$ تُصبح قيمة الحقل الداخلي B مساوية للحقل الخارجي المطبق وتختفي حالة الناقلية الفائقة. ونقول أنّ الانتقال إلى الحالة العادية عند H_{c2} هو انتقال طوري من الدرجة الثانية (second-order phase transition).

وفقاً لنظرية جينزبورغ-لانداو إنّ التغيير في البارامتر k يغير الطاقة السطحية على السطح البيني ناقل فائق-ناقل عادي. ينشأ هذا السطح البيني نتيجة اختراق الحقل المغناطيسي الناقل الفائق مسافة λ . تحطم الطاقة التي يقدّمها الحقل المغناطيسي أزواج كوبر خلال مسافة طول الترابط ξ . كتقدير تقريبي، لنفترض أن A هي مساحة السطح البيني، والطاقة المغناطيسية التي تخترق الناقل الفائق هي:

$$E_1 = \lambda A \frac{1}{2\mu_0} B_c^2 \quad (2.27)$$

بينما الطاقة المطلوبة لتحطيم أزواج كوبر ضمن طول الترابط هي:

$$E_2 = \xi A \frac{1}{2\mu_0} B_c^2 \quad (2.28)$$

وبالتالي تكون الطاقة التي يمتصها السطح البيني معطاة بناتج طرح العلاقتين السابقتين:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = A \frac{1}{2\mu_0} B_c^2 (\xi - \lambda) \quad (2.29)$$

إذا كانت $\Delta E < 0$ فإن السطح البيني ينقل الطاقة إلى الناقل الفائق مما يزيد عدد السطوح البينية الناشئة وبالتالي الطاقة الممتصة من قبل الناقل الفائق. تزداد هذه الظاهرة في منطقة السطح البيني A وتنتهي بنواة الدوامات داخل الناقل الفائق. كل دوامة تحتوي كمّ تدفق مغناطيسي ϕ_0 . هذا هو الناقل الفائق من النوع الثاني [63].

1-3-2 الحقول الحرجة الدنيا والعليا *The Lower and the Upper Critical Field*

في إطار نظرية جينزبورغ - لاندau يُعطى الحقل المغناطيسي الترموديناميكي الحرج في الجملة السغنية (CGS) بالعلاقة:

$$H_c = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \xi_{GL}} = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \lambda^2} \cdot k \quad (2.30)$$

ويعطى الحقل الحرج الأدنى الذي تتشكل عنده الدوامات في النواقل الفائقة من النمط الثاني بالعلاقة:

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi \cdot \lambda^2} (\ln k - 0.18) \quad (2.31)$$

نحصل على المعادلة السابقة من أجل $k \gg 1$

من المعادلتين السابقتين (2.30)، (2.31) ومن أجل $k \gg 1$ نجد أن:

$$H_{c1} \approx H_c \frac{\ln k}{\sqrt{2} \cdot k} \quad (2.32)$$

من المعادلة السابقة نلاحظ أنّ الحقل الحرج الأدنى سيكون دائماً أصغر من الحقل الحرج للنمط الأول من النواقل الفائقة $H_{c1} < H_c$.

أعطت الحسابات التجريبية للحقل الحرج الأعلى وفق المعادلة (2.25) أن $H_{c2} \gg H_c$ من أجل $k \gg 1$.

وبالتالي يمكن تعريف الحقل الترموديناميكي الحرج للنواقل الفائقة بأنه الحقل المغناطيسي الذي إذا تمّ تطبيقه على ناقل فائق فإنه سينتقل إلى الحالة العادية إذا كان من النوع الأول وبأنّه مقياس لمدى اختلاف حالة الناقلية الفائقة عن الحالة العادية إذا كان الناقل الفائق من النوع الثاني ويعبّر عن ذلك بالمعادلة:

$$F_n - F_s = \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (2.33)$$

حيث: $F_n(T)$ ، $F_s(T)$ طاقتي هلمهولتز الحرّة في وحدة الحجم في الأطوار عند الحقل الصفري.

يمكن الحصول على علاقة مهمّة للحقلين الحرجين H_{c1} و H_{c2} على النحو:

$$H_{c1} \cdot H_{c2} = H_C^2 \cdot \ln k \quad (2.34)$$

تشير هذه العلاقة إلى أنه إذا كان H_{c1} صغير جداً فيجب أن يكون H_{c2} كبير جداً وبما أنه في النواقل الفائقة النوع II يكون H_{c2} مرتفع للغاية فإنّ الحقل الحرج الأدنى يكون دائماً صغير جداً والعكس صحيح.

2-4 الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة

Basic Properties of the Superconducting State

بعد إلقاء نظرة على معظم مميزات حالة الناقلية الفائقة سيتم مناقشة الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة وآلية الناقلية الفائقة التي تحدث في المواد المختلفة. من وجهة نظر كلاسيكية يمكن توصيف النواقل الفائقة بخاصيتين أساسيتين: الناقلية الكهربائية المثالية ($\rho = 0$) والمغناطيسية العكسية؛ أي ($B = 0$) داخل الناقل الفائق. لكن سرعان ما تغيّر هذا التعريف لحالة الناقلية الفائقة عند اكتشاف النواقل الفائقة غير التقليدية العضوية التي تتحرّض فيها الناقلية الفائقة نتيجة تطبيق حقول مغناطيسية عليها؛ أي ($B \neq 0$) داخل الناقل الفائق.

تتسم حالة الناقلية الفائقة مثل أي حالة للمادة بخصائص أساسية ولذلك فإن أي ناقل فائق يُظهر هذه الخصائص بغض النظر عن آلية الناقلية الفائقة، ومن الخصائص الأساسية لحالة الناقلية الفائقة:

2-4-1 المقاومة الصفرية Zero Resistance

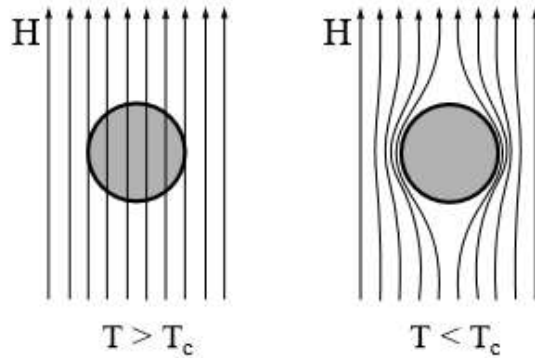
يتميّز كل ناقل فائق بمقاومة صفرية أي ناقلية لا نهائية من أجل تيار صغير السعة ومستمر عند أي درجة حرارة تحت الدرجة الحرجة T_c . إن مقاومة الناقل الفائق هي مقاومة صفرية يمكن قياسها، وتمّ توضيح هذه الخاصية بإمرار تيار مستمر dc صغير في حلقة مغلقة من ناقل فائق، ما تمت ملاحظته هو استمرار مرور التيار في هذه الحلقة لأكثر من عامين ونصف ولم يكن هناك خسارة في التيار المقاس وهذا يعني أن مقاومة الناقل الفائق أصغر من $10^{-23} \Omega \cdot m$. هذه القيمة أصغر 18 مرة من مقاومة النحاس في درجة حرارة الغرفة. ومثل هذه القيمة للمقاومة في الناقل الفائق تعني أن عمر التيار في دارة مغلقة لا يقل عن 5 إلى 10 سنوات. تعدّ هذه الخاصية لحالة الناقلية الفائقة هي الأكثر تميّزاً وتستخدم على نطاق واسع في التطبيقات العملية من الشرائح الرقيقة (microchips) إلى خطوط نقل الطاقة (power lines). تجدر الإشارة هنا إلى أن مقاومة

الناقل الفائق للتيار المتناوب (AC) ليست صفرية، إذ يتدفق التيار المتناوب على سطح الناقل الفائق ضمن طبقة رقيقة ثخانتها من مرتبة λ_L .

2-4-2 أثر مايسنر *Meissner effect*

هي ظاهرة طرد (استبعاد) الناقل الفائق لخطوط حقل مغناطيسي شدته صغيرة (أصغر من H_c) من داخل الناقل الفائق. فعند تعرّض الناقل الفائق لحقل مغناطيسي صغير، فإنّه تظهر عندها تيارات فائقة ودائمة تجري في المادة قرب سطحها، تولّد هذه التيارات المتحرّضة حقلاً مغناطيسياً يعاكس الحقل المغناطيسي الخارجي المؤثر. وبالتالي تلغي وبشكل كامل الحقل المطبق داخل الناقل الفائق. ، تتدفق التيارات السطحية في طبقة رقيقة جداً تدعى بعمق الاختراق Penetration depth.

من وجهة نظر كلاسيكية، يُظهر كل ناقل فائق مغناطيسية عكسية مثالية (Perfect diamagnetism) وهذا يعني أنّ $B=0$ داخل الناقل الفائق، كما هو مبين في الشكل (2-13).



الشكل (2-13): أثر مايسنر في النواقل الفائقة، $T < T_c$ يطرد الناقل الحقل المغناطيسية الضعيفة من داخله، $T > T_c$ يخترق الحقل الناقل دون ممانعة.

في الواقع نحن نعلم أنّ الحقل المغناطيسي يخترق الناقل الفائق لمسافة رقيقة جداً ضمن الطبقة السطحية من الناقل من مرتبة λ_L تتلاشى خلالها قيمة الحقل المغناطيسي B ، وينشأ في الطبقة السطحية تيار مستمر dc يؤدي إلى مغنطة داخل المادة M بحيث يتحقق داخل الناقل الفائق:

$$4\pi M + H = 0 \quad (2.35)$$

حيث: $4\pi M$ هو التـمـغـنـط الناتج عن المادّة و H الحقل المغناطيسي الخارجي. وبالتالي فإن التيار السطحي الناتج لن يسبّب تبدد الطاقة طالما بقيت مقاومة الناقل الفائق معدومة.

وتجدر الإشارة إلى أنّه إذا تمّ تطبيق حقل مغناطيسي خارجي على الناقل الفائق عند درجة حرارة $T > T_c$ وبعد ذلك تمّ تبريده إلى درجة حرارة $T < T_c$ فإن الناقل الفائق عندئذ يُبقي الحقل المغناطيسي داخله حتى يُعاد من جديد إلى درجة حرارة أكبر من T_c . يدعى الحقل المغناطيسي المحجوز داخل الناقل الفائق بالحقل المغناطيسي المتجمّد (Frozen Magnetic Field) ويبقى داخل الناقل الفائق بغض النظر عن وجود أي حقول مغناطيسية خارجية.

يتجلّى أثر مايسنر في النواقل الفائقة بظاهرة العومان Levitation effect، فعندما نضع مغناطيس صغير فوق سطح ناقل فائق أبعاده أكبر من أبعاد المغناطيس، ونقوم بتخفيض درجة حرارة الناقل الفائق إلى درجة حرارة أقل من T_c سيعوم المغناطيس فوق الناقل الفائق. يبيّن الشكل (2-14) ظاهرة العومان في النواقل الفائقة.



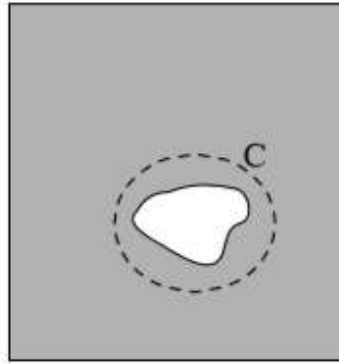
الشكل (2-14): ظاهرة العومان في النواقل الفائقة.

3-4-2 تكـمـيـم التـدـفـق *Quantization Flux*

في ميكانيك الكم تمّ تكـمـيـم عدد من المقايير مثل الطاقة والسبين وكمية الحركة وغيرها.. وذلك بأن تأخذ هذه المقادير مجموعة من القيم المنفصلة. في حالة الناقلية الفائقة تجلّت الطبيعة الكوانتية في تكـمـيـم التدفق المغناطيسي. لنعتبر أنّه لدينا ناقل فائق فيه ثقب (فجوة) كما في الشكل (2-15) ولنفترض أنّه تمّ تطبيق حقل مغناطيسي عند درجة حرارة $T < T_c$ موازياً لجدران الثقب وعند تبريد الناقل الفائق إلى درجة حرارة $T_c > T$

فإنّ جزء من التدفق المغناطيسي للحقل المطبق سيبقى مجمّداً ضمن الثقب (الذي يمثل مكاناً لا يتمتع بناقلية فائقة) حيث أن هذا التدفق ناتج عن التيار الفائق المتولّد على السطح الداخلي للثقب.

كما ذكرنا سابقاً أنّ بارامتر الترتيب في الناقل الفائق يعطى بالشكل $\psi(r) = \left(\frac{n_s}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i\theta(r)}$ ويأخذ هذا التابع عدد صحيح من الاهتزازات حول الثقب في الناقل الفائق المفترض، يشرح هذا العدد الصحيح من الاهتزازات لـ ψ سبب كون التدفق المغناطيسي داخل الثقب مكماً.



الشكل (2-15): ناقل فائق ذو ثقب.

2-4-4 تأثيرات جوسفسون *The Josephson effects*

في عام 1962 حسب جوسفسون التيار الذي توفّع تدفّقه من خلال أنفاق أزواج كوبر خلال حاجز رقيق من مادة عازلة (بسمكة بضع نانومترات)، ووجد أن تياراً من الإلكترونات المتزاوجة (تيار فائق) سوف يتدفق عند عدم وجود تحييز (zero bias) أي عند عدم تطبيق فرق كمون، بالإضافة إلى تيار عادي ينتج عن نفقية الإلكترونات الفردية (الإلكترونات غير المقترنة الموجودة في الناقل الفائق مع الأزواج المرتبطة). تعرف هذه التأثيرات باسم تأثيرات جوسفسون وتمّ ملاحظتها تجريبياً في الوصلات النفقية (tunneling junction).

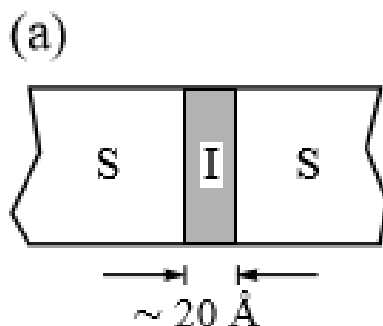
يعرّف تأثير جوسفسون المستمر (dc Josephson effect) بأنه تدفق تيار عند عدم تطبيق فرق كمون والنتائج عن النفقية لأزواج كوبر (حدوث ظاهرة النفق في أزواج كوبر) وهذا ما لوحظ تجريبياً بعد وقت قصير من التنبؤ النظري.

يتوقع جوسفسون أنه إذا طبق فرق كمون مستمر خلال حاجز النفق فإنه سيتدفق (يمرّ) تيار متناوب عبر الحاجز بالإضافة إلى التيار المستمر الناتج عن نفقية الإلكترونات المفردة (الفردية). يعطى التردد الزاوي للتيار الفائق المتناوب بالعلاقة:

$$\omega = \frac{2e.V}{\hbar} \quad (2.36)$$

حيث: V فرق الكمون الكهربائي المطبق، \hbar ثابت بلانك المخفّض $\frac{h}{2\pi}$ ، e القيمة المطلقة لشحنة الإلكترون. يعرف تأثير جوسفسون المتناوب (ac Josephson effect) بأنه التيار المهتز (المتناوب) من أزواج كوبر الذي ينتج عند تطبيق كمون مستمر على جانبي حاجز النفق.

لنأخذ بعين الاعتبار وصلة ناقل فائق - عازل - ناقل فائق في حالة توازن ترموديناميكي عند حرارة $T_c \gg T$ كما هو موضّح في الشكل (2-16).



الشكل (2-16): الوصلة النفقية SIS.

للتبسيط سنعتبر أن الناقلين الفائقين على كلا الجانبين من النمط التقليدي ومتطابقان (من نفس النوع)، يمكن وصف بارامتر الترتيب لكل من الناقلين كما يلي:

$$\psi_1(r) = \left(\frac{n_s}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\theta_1(r)} \quad (2.37)$$

$$\psi_2(r) = \left(\frac{n_s}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\theta_2(r)} \quad (2.38)$$

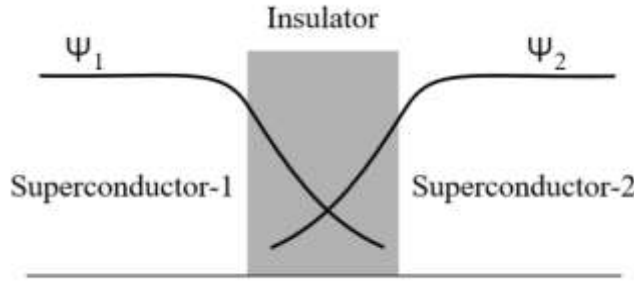
حيث: n_s هي كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية، θ_1 ، θ_2 الأطوار

تتلاشى (تتناقص) بارامترات الترتيب ψ_1 ، ψ_2 في العازل كما هو موضح في الشكل (2-17). إذا لم يكن العازل رقيقاً جداً فإن بارامترات الترتيب سوف تتراكب مسببةً بداية ترابط طور خلال الوصلة، وعندما تكون النواقل الفائقة متطابقة تكون سويات فيرمي لها متطابقة أيضاً، عند ضبط فرق الكمون بين الناقلين الفائتين على القيمة $V = \frac{(E_1 - E_2)}{2e}$ (شحنة زوج كوبر) عندها يمكن كتابة بارامترات الترتيب على النحو:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = E_1 \psi_1 + C \psi_2 \quad (2.39)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = E_2 \psi_2 + C \psi_1 \quad (2.40)$$

حيث C ثابت الاقتران Coupling constant الذي يحدد التأثير المتبادل بين بارامترات الترتيب وهو يعتمد بشكل رئيسي على سماكة العازل.



الشكل (2-17): رسم توضيحي لاضمحلال (تلاشي) بارامترات الترتيب ψ_1 ، ψ_2 خلال العازل في وصلة (ناقل فائق - عازل - ناقل فائق).

باستبدال بارامترات الترتيب في المعادلات أعلاه وفصل الأجزاء التخيلية عن الأجزاء الحقيقية سنحصل على:

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} C n_s \sin \theta \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{C}{\hbar} \cos \theta - \frac{eV}{\hbar} \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \frac{C}{\hbar} \cos \theta + \frac{eV}{\hbar} \quad (2.43)$$

حيث: $\theta = \theta_1 - \theta_2$. من المعادلة الأولى يمكن أن نفهم أن التيار I يدور بين الناقلين الفائتين في حالة عدم تطبيق كمون ويعبر عنه بالشكل:

$$I = \frac{4eC}{\hbar} n_s \sin\theta = I_c \sin\theta \quad (2.44)$$

حيث: I_c كثافة التيار الحرج ولا يمكن الحصول عليه بشكل صريح عندما يكون ثابت الاقتران C غير معروف. بطرح المعادلة (2.43) من المعادلة (2.42) من المعادلة الأخيرة نحصل على:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V \quad (2.45)$$

وهي معادلة جوسفون الثانية.

تمثل المعادلات (2.44) و (2.45) على الترتيب تأثيرات جوسفون المستمرة dc والمتناوبة ac على الترتيب، تشير المعادلة الأولى أن التيار الفائق المستمر يجري عبر وصلة جوسفون بدون تطبيق فرق كمون يذكر. وأن قيمة التيار المستمر هذه تعتمد على فرق الطور عبر الوصلة $\theta = \theta_1 - \theta_2$. تعتمد سعة تيار جوسفون المستمر على درجة الحرارة.

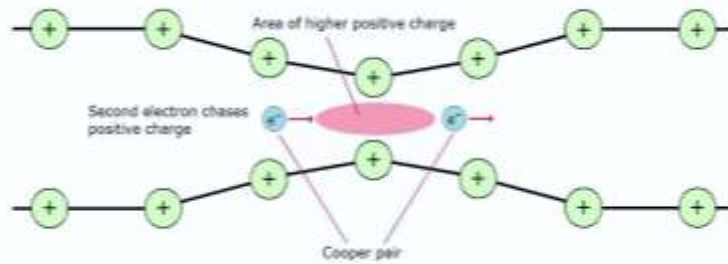
تلعب تأثيرات جوسفون هذه دوراً خاصاً (مميزاً) في التطبيقات فائقة الناقلية. من المميزات المفيدة لوصلات جوسفون سهولة عملها إذ يكفي لتشغيلها تطبيق فرق كمون وإمرار تيار بالإضافة إلى سرعة الأداء العالية جداً حيث يصل الزمن المميز لها إلى 10^{-10} ثانية وبالمقابل يكون حجمها صغيراً (أصغر من 1mm)، ولذلك تم استخدامها في الحواسيب عالية الكفاءة. ولكن يقابل هذه الميزات الهامة مشكلة تكلفة التبريد ولذلك من أجل الاستخدام التجاري لها في الأجهزة الالكترونية يجب الانتظار حتى وصول الأبحاث إلى مرحلة انتاج هذه الوصلات في درجة حرارة الغرفة.

5-2 نظريات الناقلية الفائقة Superconductivity Theories

1-5-2 نظرية BCS BCS Theory

ظهرت هذه النظرية في عام 1957 على يد باردين G.Barden وكوبر L.Cooper وشريفر Shriver وسميت بنظرية BCS نسبة للعلماء الثلاثة. استطاعت هذه النظرية أن تشرح ظاهرة الناقلية الفائقة في النمط الأول من النواقل الفائقة "النواقل الفائقة منخفضة درجة الحرارة". وفقاً لنظرية BCS فإنّ الكثرونات الناقلية تتحرّك دون أن تواجه أي مقاومة لأنّها تنتقل على شكل أزواج تعرف باسم أزواج كوبر. يعود تكوّن أزواج كوبر إلى التأثير المتبادل بين الإلكترونات و الفونونات الشبكية (الاهتزازات الميكانيكية في الشبكة البلورية للمعدن) وهذه الاهتزازات تشبه الأمواج الصوتية.

تمّ تفسير حالة الناقلية الفائقة وفقاً لهذه النظرية كمايلي: إنّ حركة الذرات تميل إلى معادلة التناظر بين الإلكترونات وبين بعضها البعض، لكن في الواقع فإنّ حركة الذرات تؤدي إلى قوّة تجاذب صغيرة بين الإلكترونات وتعتمد شدّة هذه القوّة بشكل كبير على درجة الحرارة، وهذا يفسّر لنا سبب زوال الناقلية في من أحد المواد عند تسخينها إلى درجات حرارة أعلى من درجة حرارة التحوّل لأنّه عند درجات الحرارة هذه تستطيع الاهتزازات الحرارية تحطيم أزواج كوبر وبالتالي تحطيم حالة الناقلية الفائقة. يوضّح الشكل (2-18) مخطط توضيحي لآلية تشكّل أزواج كوبر في الناقل الفائق وفقاً لنظرية BCS.



الشكل (2-18): تشكّل أزواج كوبر في الشبكة البلورية

وفقاً لنظرية BCS أيضاً فإنّ أزواج كوبر تتميز بمسافتين هامتين تحدّدان التأثير المتبادل بين الأزواج Pairing interaction وهاتان المسافتان هما:

1- طول الترابط coherence length: وهي المسافة المكانية بين الالكترونين في زوج كوبر وتعد أصغر مسافة في الناقل الفائق تتغير فيها الخصائص الالكترونية مثل المقاومة الكهربائية الموضعية. وهذه المسافة تتراوح بين مئات إلى آلاف الأنغسترومات.

2- عمق الاختراق المغناطيسي magnetic penetration depth وهو أقل مسافة يسمح بها الناقل الفائق للحقل المغناطيسي أن يخترقه. وهي أيضاً من رتبة مئات الأنغسترومات.

وتبعاً لهاتين المسافتين تمّ تصنيف النواقل الفائقة في نظرية BCS إلى نوعين مختلفين *type I* و *type II*

2-5-2 نظرية جينزبرغ-لاندو *Ginzburg-Landau Theory (GL Theory)*

تم تطوير نظرية Ginzburg-Landau (GL) من نظرية Landau التي اقترحها L.D.Landau [64] في عام 1937، لتفسير جميع الانتقالات الطورية من الدرجة الثانية. كانت نظرية GL التي صاغها جينزبورج ولانداو [65] في عام 1950 نظرية ظاهرية لشرح الانتقال للطور فائق الناقلية. لم تشرح نظرية GL طول الترابط طويل المدى في النواقل الفائقة في درجات الحرارة المنخفضة فقط، إنما شرحت أيضاً وبشكل جيد طول الترابط قصير المدى في النواقل الفائقة مرتفعة درجة الحرارة. تقلل نظرية GL الطاقة الحرة داخل المواد فائقة الناقلية، تعطى معادلتى جينزبورج-لاندو الأولى والثانية بالعلاقتين [63]:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\psi = 0 \quad (2.46)$$

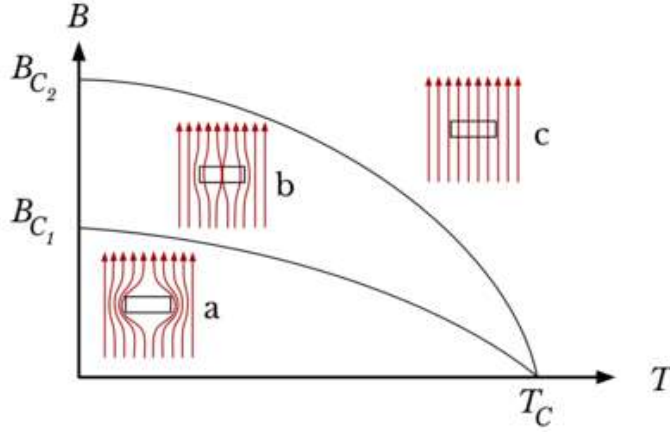
$$J = \frac{ie\hbar}{m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{4e^2}{m}|\psi|^2A \quad (2.47)$$

من هذه المعادلات أمكن حساب مميزات وخصائص الناقلية الفائقة مثل طول الترابط λ وعمق الاختراق λ وتكميم التدفق المغناطيسي.

2-5-3 نظرية إيريسكوف *Abrikosov Theory*

في الخمسينيات من القرن العشرين وبناء على أعمال جينزبرغ و لاندو قام الفيزيائي الروسي إيريسكوف بنشر النظرية الأساسية عن سلوك الناقل الفائق من النمط الثاني II التقليدي في حال وجود حقل مغناطيسي. أوضح

إيريسكوف أنّ استجابة هذا النوع من النواقل الفائقة للحقل المغناطيسي تحت درجة الحرارة تعتمد على شدة الحقل المغناطيسي المؤثر وعلى درجة الحرارة، ومثل تلك العلاقة يمكن تمثيلها بمخطط طوري مغناطيسي.



الشكل (2-19): المخطط الطوري المغناطيسي للنواقل الفائقة من النوع الثاني وفقاً لنموذج إيريسكوف

يبين هذا المخطط وجود ثلاث حالات مغناطيسية مميزة للناقل الفائق التقليدي من النمط II:

1- حالة مايسنر " حالة الناقلية الفائقة": يتم طرد الحقل المغناطيسي كلياً في هذه الحالة. وتبقى حالة الناقلية الفائقة قائمة طالما ظلت شدة الحقل المغناطيسي المطبق على المادة أقل من قيمة محددة. وهذا الحقل يسمى الحقل المغناطيسي الحرج الأدنى وهو يعتمد بشكل عام على درجة الحرارة.

2- الحالة المختلطة " الحالة الدوامية": يخترق فيها الحقل المغناطيسي الناقل الفائق بشكل حزم متقطعة " خطوط تدفق". تكون خطوط التدفق التي تخترق المادة اقتحامات أنبوبية. ووفقاً لميكانيك الكم يمتلك كل خط تدفق المقدار نفسه من التدفق (تكميم التدفق). يعدّ تكميم التدفق من أهم خصائص حالة الناقلية الفائقة. نظراً لكون لكل خط تدفق الشدة نفسها فإن أي تغيير في شدة الحقل المغناطيسي المطبق ستؤدي إلى تغيير في كثافة خطوط التدفق. بمعنى آخر تتغير المسافة بين خطوط التدفق بتغيير الحقل المغناطيسي المطبق ولذلك أمكن تمثيل هذه الخطوط في شكل شبكة مثلثية كما هي موضحة في الشكل (2-9).

تشمل الحالة المختلطة بالإضافة إلى الحالة الصلبة الدوامية حالة تسمى السائل الدوامي وذلك عند درجات الحرارة المرتفعة بسبب حدوث الانقلابات الحرارية التي تسبب انصهار الصلب الدوامي. وهذا

ماتمّ التأكّد منه فيما بعد على يدّ (عام 1986) عند اكتشاف النواقل الفائقة السيراميكية الحاوية على النحاس على يدّ بدنورز ومولر وهذه النواقل مرتفعة درجة الحرارة كانت نواقل من النمط الثاني، لكن تمّ تسميتها عندئذ بالنواقل الفائقة غير التقليدية.

3- الحالة العادية "ناقل عادي": تتحطّم حالة الناقلية الفائقة ويخترق الحقل المغناطيسي المادّة بشكل متجانس عند وجود حقل مغناطيسي قويّ (أكبر من الحقل الحرج العلوي) وتعود المادّة إلى حالتها العادية. يعود ذلك إلى أنّ شدة الحقل المغناطيسي تدفع خطوط الدوامات إلى الاقتراب من بعضها وعندما تتطابق نوى الدوامات التي تسلك سلوك معدن عندها لن يكون هناك مكان كافٍ للاحتفاظ بالناقلية الفائقة.

2-5-4 شروحات تبعت نموذج إيريسكوف بعد اكتشاف النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة

أثارت النواقل الفائقة الجديدة (السيراميكية) العالم العلمي وذلك بسبب أمرين هما:

- 1- أنّ هذه النواقل الفائقة تقوم بالنقل الفائق عند درجات حرارة تتخطى $120^{\circ}K$.
- 2- أنّ هذه النواقل الفائقة لا تخضع لنموذج إيريسكوف الناجح وخاصة عند وجود حقول مغناطيسية خارجية مؤثرة شدّتها عالية قد تصل إلى 10T (مثل هذه الحقول قد تكون مطلوبة في التقانات المرجوة من هذه النواقل الفائقة الجديدة). ففي حال وجود مثل هذه الحقول فإنّ مقاومة بعض تلك المواد لن تقل عن قيمة مقاومة سلك عادي من النحاس، إلّا إذا خُفضت درجة الحرارة من 20 إلى 30 بالمئة من درجة حرارة الانتقال T_c للناقل الفائق ويبدو بهذا أنّ مميزات الناقل الفائق ستتشاى عند درجات الحرارة المرتفعة.

تمّ تفسير ماسبق بأنّ خطوط الدوامة تتصرّف بطريقة غير اعتيادية حيث أنّها لا ترتّب نفسها في شبكة واضحة مثلثية، بدلاً من ذلك وجد الباحثون أنّ شبكة الدوامة تنصهر إلى حالة تشبه السائل، وهذا السلوك يعوق انتقال المادّة إلى حالة الناقلية الفائقة.

2-4-5-1 تفسير إعاقة السائل الدوامي لسريان التيار في النواقل الفائقة عند درجات الحرارة المرتفعة-

قوة الاستعادة *Restoring Force*

هناك عدّة أسباب لشرح كيف تتسبب حالة السائل الدوامي في إعاقة سريان التيار في النواقل الفائقة عند درجات الحرارة المرتفعة، وربما أكثر الطرائق إقناعاً هي تصوّر أنّ خطوط الدوامة في الناقل الفائق تشبه شرائط من المطاط لكونها تقاوم الاستطالة، لأنّ أي استطالة تتطلب طاقة ولذلك فهي تميل لأن تكون قصيرة، لكن التقلبات الحرارية تعمل في اتجاه معاكس لهذا الميل، فهذه التقلبات مع ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سعة اهتزاز الذرات وخطوط الدوامة في الجسم الصلب، نتيجة لذلك (تستطيل) خطوط الدوامة وتحاول الطاقة الموجودة في خطوط الدوامة استعادة الحالة الأصلية لهذه الخطوط. تدعى هذه القوة بقوة الاستعادة *Restoring Force* وتتعلق ببعد الترابط وعمق الاختراق، فطول بعد الترابط وقصر عمق الاختراق يؤديان إلى مساعدة قوة الاستعادة ويحدّان من الاهتزازات الحرارية لخطوط الدوامة، ومعظم النواقل الفائقة من النوع II لها مثل هذه الخصائص. تسيطر قوة الاستعادة محتفظة بهذه الخطوط مستقيمة وقصيرة، ومن ثمّ تكون التقلبات الحرارية لخطوط الدوامة صغيرة.

بالنسبة للنواقل الفائقة عند درجات الحرارة العالية وفقاً لما سبق ذكره فمن المفترض أن تمتلك خصائص عكسية، (أبعاد ترابط قصيرة - وأعماق اختراق طويلة) هذه القيم لبعد الترابط وعمق الاختراق ودرجة حرارة الانتقال العالية ستؤدي إلى أن تكون التقلبات الحرارية التي تحدث في النواقل الفائقة عند درجات الحرارة العالية كبيرة نسبياً، وعند درجات حرارة عالية ستكون كافية لصهر شبكة الدوامة.

إنّ ظاهرة الصلب الدوامي عند درجات الحرارة العالية (التقلبات الحرارية) وقوة الاستعادة تشبه ظاهرة الاهتزازات الحرارية لجزيئات الماء التي تسبب انصهار الجليد إلى ماء. ويجب الذكر بأنّه في بعض النواقل عند درجات الحرارة العالية فإنّ دوامة الحالة السائلة تحافظ على مدى حراري أوسع من مدى حالة الشبكة.

2-4-5-2 سبب تأثير السائل الدوامي في مقاومة الناقل الفائق - قوة مكنوس *Magnus Force*

إنّ كلّ خط دوامة يتكوّن من تيّار يسري بشكل دائري حول لبّ من المادّة العادية. عندما يمرّ التيار خلال ناقل فائق من النوع الثاني مع وجود حقل مغناطيسي مطبق فإنّ هذا التيار يضاف إلى التيار الدوّار على أحد جانبي الدوامة ويُطرح من جانبها الآخر.

ونتيجة لذلك يمكن القول أنه هناك قوّة تؤثر في خطّ الدوامة والتيار المطبّق، تدفع هذه القوّة الدوامة إلى الحركة في اتجاه عمودي على كل من خطّ الدوامة والتيار المطبّق، تدعى هذه القوّة بقوّة ماركوس Magnus Force، وهي تشبه قوّة الدفع التي تتولد بواسطة جناح الطائرة (قوّة الرفع). نتيجة لذلك إذا تحركت خطوط الدوامة مستجيبة لقوّة ماركوس فمعنى ذلك أنها تبذل الطاقة في التيار، وعملية التبديد هذه تحرّض فرق كمون وبالتالي مقاومة في العينة.

الفصل الثالث

الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة

High Temperature Superconductivity

1-3 مقدمة

Introduction

2-3 النواقل الفائقة الكوبراتية

Cuprate Superconductors

3-3 تغير كثافة حوامل الشحنة (الاشابة)

Variation of Charge Carrier Density (Doping)

4-3 العلاقات بين كثافة حوامل الشحنة ودرجة الحرارة الحرجة

Relations between Charge Carrier Density and Critical Temperature

1-3 مقدمة Introduction

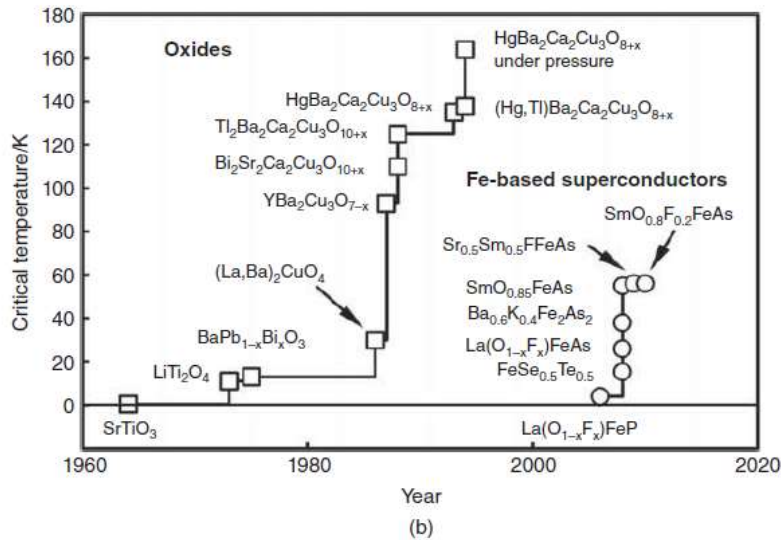
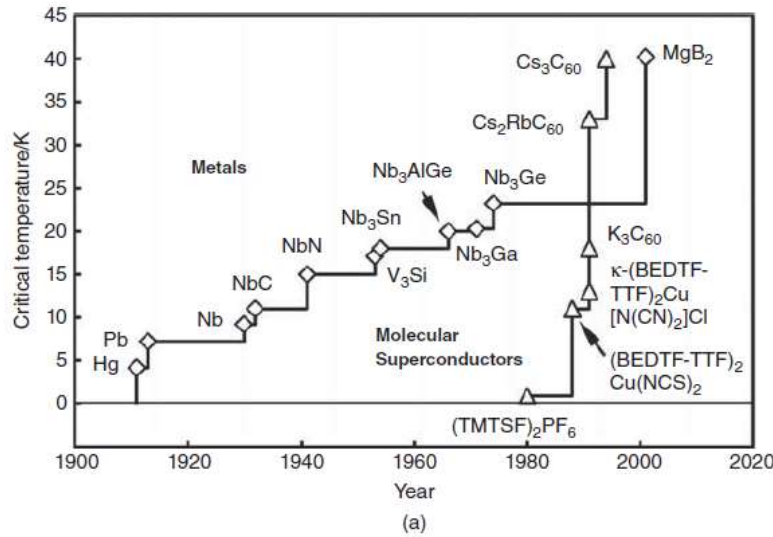
يجب أن يؤخذ اكتشاف الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة في سياق تطور القيم المسجلة لدرجة الحرارة الحرجة في الأنواع المختلفة من المواد فائقة الناقلية. يبين الشكل (1-3) خريطة درجات الحرارة الحرجة الأعلى المعروفة في أصناف مختلفة من المواد فائقة الناقلية. في عام 1974 تم الوصول إلى قيمة T_c المسجلة من مرتبة $23.2^\circ K$ في أفلام Nb_3Ge . ظلت هذه أعلى درجة حرارة حرجة معروفة حتى اكتشاف الناقلية الفائقة في جملة $Ba - La - Cu - O$ عند درجة حرارة عالية تصل إلى $30^\circ K$. فتح هذا الاكتشاف من قبل بيدنورز Bednorz ومولر Müller في عام 1986 سباقاً إلى درجات حرارة حرجة أعلى وأعلى. في عام 1987، كان $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ أول ناقل فائق بدرجة حرارة تحوّل تماماً فوق درجة غليان الآزوت السائل ($77^\circ K$) تم اكتشافه. وبنهاية عام 1993 فإن درجة الحرارة الحرجة الأعظمية وصلت إلى $135^\circ K$ في $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ($Hg - 1223$). تم تسجيل ارتفاع طفيف في درجة الحرارة الحرجة إلى $138^\circ K$ باستبدال جزئي بالتاليوم $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. وبتطبيق ضغوط كبيرة من مرتبة 31 GPa فإن درجة الحرارة الحرجة التي تم قياسها في المركب $Hg - 1223$ وصلت إلى $164^\circ K$.

السمة المشتركة في كل النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة هي وجود المستويات CuO_2 في البنية البلورية لذلك عُرفت باسم المواد الكوبرايتية.

كانت إحدى أولويات بيدنورز Bednorz ومولر Müller هي البحث عن درجات حرارة تحوّل أعلى في الأكاسيد، حيث كان من المعروف مسبقاً أن الناقلية الفائقة يمكن أن تحدث في الأكاسيد. ومع ذلك، كانت درجة الحرارة الحرجة لـ $SrTiO_3$ وهو أول ناقل فائق أكسيدي معروف منخفضة تصل إلى حوالي $0.25^\circ K$. في السبعينيات من القرن العشرين، تم إيجاد درجات حرارة حرجة أعلى وسطياً من مرتبة $11^\circ K$ و $13^\circ K$ في أكاسيد $LiTi_2O_4$ و $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ على الترتيب.

في عام 1980، اكتشف Bechgaard وزملاؤه أول ناقل فائق عضوي $(TMTSF)_2PF_6$ (رباعي ميثيل تتراسيلينغالين). النواقل الفائقة الجزيئية الأخرى هي جزيئات C_{60} المشابة بالقلويات. تم الحصول على ناقلية فائقة في المركب K_3C_{60} عند درجة حرارة $18^\circ K$ في 1991. تكون درجة الحرارة الحرجة لـ Cs_3C_{60} تحت ضغط مرتفع $18^\circ K$ أعلى بشكل معتبر من تلك التي لـ Nb_3Ge وتُقارن مع تلك التي لـ $La_2 - xBa_xCuO_4$.

أول ناقل فائق عالي درجة الحرارة تم اكتشافه من قبل بيدنورز ومولر. وجد أكيميتسو Akimitsu ومجموعته في عام 2001 أن المركب الثنائي البسيط MgB_2 مادة معروفة منذ الخمسينيات من القرن الماضي، هو ناقل فائق بدرجة حرارة انتقال عالية للغاية تبلغ $39^\circ K$. اكتشف Hosono ومجموعته الناقلية الفائقة في المركب $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ عند درجة حرارة $26^\circ K$ في عام 2008. يمكن تحسين درجة الحرارة الحرجة بسرعة كبيرة إلى قيمة عالية تصل إلى $55^\circ K$ في المركب $SmO_{0.85}FeAs$. لأن لديهم درجات حرارة تحول أعلى بكثير من $50^\circ K$ ، تعتبر هذه المركبات على أنها العائلة الثانية من النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة.



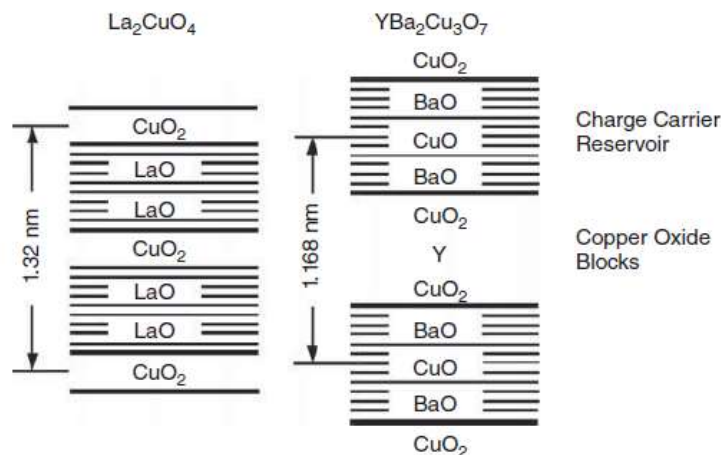
الشكل (1-3): خريطة درجات الحرارة الحرجة الأعلى المعروفة في أصناف مختلفة من المواد فائقة الناقلية. (a) النواقل الفائقة المعدنية والجزئية. (b) النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة (الكوبرايتية والقائمة على الحديد).

2-3 النواقل الفائقة الكوبراتية *Cuprate Superconductors*

تطلق تسمية المركبات الكوبراتية Cuprates على كل مركب من عائلة أكسيد النحاس والذي يتميز بوجود مستويات CuO_2 في البنية البلورية. تتمتع هذه المواد ببنية بلورية طبقية ذات أنماط بلورية معروفة, "Spinel, Perovskite," و بناقلية فائقة وسميت "النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة". تأتي السمات المميزة للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة من تعقيدها الكيميائي والبنوي.

يُعرف اليوم أكثر من مئة مركب كوبراتي من النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة. لشرح آلية الناقلية الفائقة في المركبات الكوبراتية نأخذ بعين الاعتبار المخططات الطبقيّة في العائلات الرئيسية للنواقل الفائقة الكوبراتية. نلاحظ أنّه في البنى البلورية لكل النواقل الفائقة الكوبراتية تكون مستويات CuO_2 موجودة، وهي مسؤولة عن الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة لهذه المواد. يجري التيار الكهربائي في الحالة العادية وكذلك في حالة الناقلية الفائقة بشكل أساسي على طول مستويات CuO_2 ، والتي تدعى بالتالي مستويات الناقلية. في العائلات الرئيسية من النواقل الفائقة الكوبراتية، تتوضع مستويات CuO_2 بين طبقات متعددة من LaO أو BaO أو TlO أو SrO . تكون هذه الطبقات التي لها صفة العازلية مطلوبة لاستقرار البنية البلورية، ولضمان تعادل الشحنة. بسبب البنى البلورية الطبقيّة، فإن الخصائص الفيزيائية للمركبات الكوبراتية في الحالة العادية وكذلك في حالة الناقلية الفائقة غير متماثلة المناحي بشكل كبير.

يتم في الشكل (2-3) مقارنة المخططات الطبقيّة للمركبات La_2CuO_4 و $YBa_2Cu_3O_7$. في La_2CuO_4 ، تحتوي كل وحدة بناء (block) على مستوي CuO_2 واحد فقط. تكون وحدات بناء أكسيد النحاس مفصولة بواسطة طبقات مضاعفة من LaO . حيث تظهر طبقات LaO صفة العازلية على نقيض مستويات CuO_2 الناقلية، تسمح الذرات الشائبة المضافة إليها بإدخال حوامل شحنة إضافية إلى مستويات CuO_2 الناقلية وبالتالي تعمل طبقات LaO المضاعفة كخزانات لحوامل الشحنة.



الشكل (2-3): المخططات الطبقيّة للمركبات $YBa_2Cu_3O_7$ و La_2CuO_4 .

في المركب $YBa_2Cu_3O_7$ ، تحتوي كل وحدة بناء على مستويين من CuO_2 مفصولين بطبقة من شوارد الإيتريوم. يمكن أن يتم استبدال شوارد الإيتريوم بعناصر ترابية نادرة (مثل Er و Dy و Gd و Eu و Nd)، مما أدى إلى الصيغة الكيميائية $REBa_2Cu_3O_7$. إنّ الميزة الخاصة للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ والمركبات $REBa_2Cu_3O_7$ المتعلقة به هي وجود سلاسل CuO على طول الاتجاه البلوري b في مركز خزان حوامل الشحنة المتشكل من طبقات BaO المضاعفة.

في كثير من الأحيان يتم استبدال الصيغ الكيميائية بالاختصارات $La - 214$ و $RE - 123$ ، حيث تشير الأرقام إلى النسب الذرية. في معظم الاختصارات، يتم حذف عدد ذرات الأكسجين كما في الحالة $RE - 123$.

نذكر أيضاً من عائلة النواقل الفائقة الكوبراتية النواقل الفائقة القائمة على الثاليوم ذات التركيب الكيميائي $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($Tl - 22(n-1)n$) و القائمة على البزموت $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($Bi - 22(n-1)n$). بالإضافة إلى عائلة النواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة القائمة على الزئبق بالصيغة $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ ($Hg - 12(n-1)n$).

باستخدام الاصطناع عند ضغط عالي، يمكن تصنيع العديد من العائلات الإضافية من النواقل الفائقة الكوبراتية. يسمح الاصطناع عالي الضغط بإدخال طبقات أخرى من الشوارد غير البزموت أو الثاليوم أو الزئبق إلى

خزانات حوامل الشحنة. تعتمد درجة الحرارة الحرجة للنواقل الفائقة الكوبراتية على التركيب الكيميائي الدقيق والذي يحدد كثافة حوامل الشحنة في طبقات CuO_2 الناقلة.

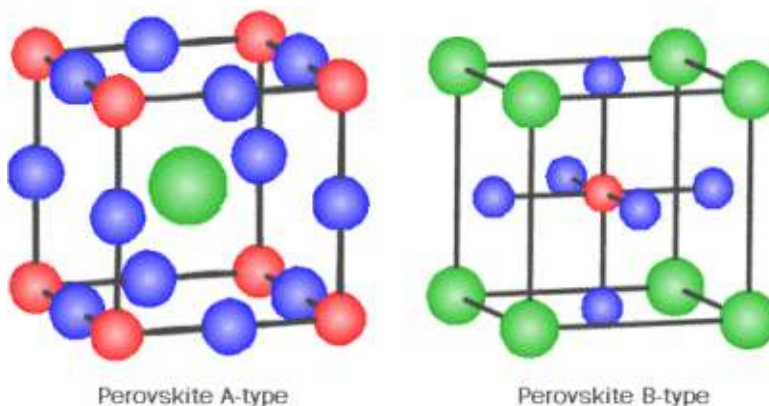
1-2-3 البنية البلورية للنواقل الفائقة الكوبراتية من نمط البرفسكايت

Crystal Structure of Perovskite Superconductors

تعدّ النواقل الفائقة من نمط البرفسكايت من أكثر النواقل الفائقة الكوبراتية شيوعاً والتي أظهرت ناقلية فائقة عالية درجة الحرارة. لذا لابدّ من شرح بنية البرفسكايت بصورة عامّة ومن ثمّ تخصيص الدراسة على النواقل الفائقة الكوبراتية من نمط البرفسكايت.

1-1-2-3 بنية البرفسكايت *Perovskite Structure*

تسمّى الأكاسيد التي تملك الصيغة ABO_3 باسم البرفسكايت (Perovskite). وهي مواد صلبة تجمع بين عناصر معدنية (كاتيونات cations) وعناصر لامعدنية (أنيونات anions) يمثلها عنصر الأكسجين بنسب 1:1:3. تملك بنية بلورية مكعبية، حيث تمثل A و B كاتيونات ثنائية ورباعية التكافؤ تشغل مواقع رباعية وثمانية وجوه مكعبية، حيث تحاط الذرة B بست ذرات أكسجين مشكّلة ثماني وجوه BO_6 ، أمّا الذرة A فتحاط باثنتي عشرة ذرة أكسجين. يبيّن الشكل (3-3) البنية البلورية لنمطي فلز البرفسكايت النمط A والنمط B تبعاً لتوضّع الذرة رباعية التكافؤ. ففي النمط الأول تتوضّع الذرة رباعية التكافؤ في الرؤوس وفي النمط الثاني تتوضّع في مركز الخلية الأساسية.



الشكل (3-3) نمط البرفسكايت.

إنّ هيكليّة بنية البرفسكايت سهلة الانقياد للتشوّ مما يؤدي إلى تناظر أقل في البنية البلورية لتأخذ خلية الوحدة الأساسية أنماطاً أخرى كالمعيني القائم والرباعي والسداسي المنتظم وأحادي الميل وأشكال مألوفة أخرى أقل تناظراً لبنية البرفسكايت من البنية المكعبية [66].

لهذا النوع من الأكاسيد المختلطة خصائص فيزيائية هامة تعتمد على اختيار الكاتيونات (A و B) من العناصر الإنتقالية والتي تتميّز بتعدّد أعداد التكافؤ ومغناطيسيتها الحديدية ومقاومتها المغناطيسية الهائلة (Colossal CMR (magnetoresistance. تبدي هذه الأكاسيد (لكونها خلائط) ناقليّة فائقة عند درجات حرارة تحوّل $T_C \leq 30K$ وظواهر أخرى كتحوّل المعدن إلى عازل وتحوّل البنية البلورية الذي يعتمد على الحقول المغناطيسية أو درجة حرارة التحوّل للنواقل أو على تأثير النظائر على درجة حرارة كوري T_C . إنّ خصائص البرفسكايت ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالأمور الآتية:

1- المواقع الفراغية التي تحتلها الكاتيونات A و B في الشبكة البلورية.

2- خلق مواقع الفجوات لـ A و B و O .

3- درجة الحرارة والضغط.

4- الحقول المغناطيسية والكهربائية.

5- الحجم البلوري (مادون رتبة النانو متر).

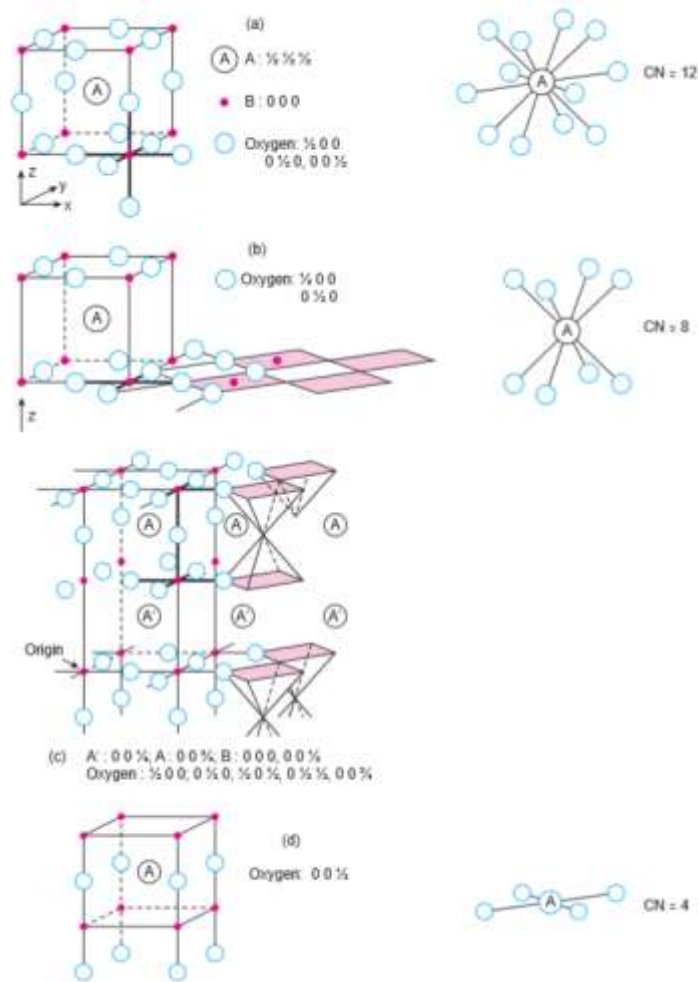
3-2-1-2-3 البنية البلورية للنواقل الفائقة الكوبراتية من نمط البرفسكايت

Crystal Structure of Perovskite Superconductors

إنّ المركّبات الكوبراتية ذات بنية البيرفسكايت المكعبية المثالية $YBa_2Cu_3O_9$ غير موجودة. ربما يعود السبب إلى أنّ الذرات ذات الحجم الأصغر B في هذا المركّب وهي ذرات النحاس التي يجب أن تشغل مواقع ثماني الوجوه لايمكنها التوضّع تماماً في مواقع ثماني الوجوه وإنّما يمكنها التوضّع في إحداثيات خطيّة أو هرمية أو مستوية مربّعة أو ثماني وجوه مشوّ وذلك اعتماداً على حالة أكسدة النحاس.

يمكن تفسير هذا انطلاقاً من بنية البيرفسكايت المكعبة المثالية المبينة في الشكل (3-4-a). بأخذ وحدة خلية يتوضّع فيها الكاتيون الأصغر B عند الرؤوس والكاتيون الأكبر A المحاط بـ 12 ذرة في مركز الحجم وذرات

الأكسجين في منتصفات الأضلاع. في المركبات الكوبراتية من نمط البيرفسكايت تكون مواقع الكاتيونات A و B مشغولة دائماً. في حين يعاني الأكسجين نقصاً في عدد الذرات مخلفاً وراءه فجوات (Vacancy).

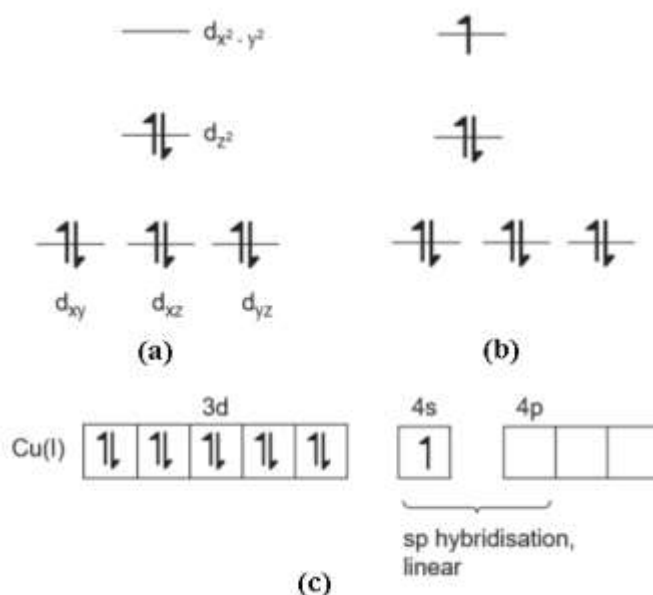


الشكل (4-3): البنى البلورية في المركبات الكوبراتية من نمط البيرفسكايت

(a) ثماني الوجوه (b) المستويات المربعة (c) الأشكال الهرمية (d) إحاطة خطية.

والآن لنأخذ بعين الاعتبار نتائج إزالة بعض ذرات الأكسجين من بنية البيرفسكايت المبينة في الشكل (a-4-3). فعند إزالة كل ذرات الأكسجين من المواقع $(00\frac{1}{2})$ كما هو موضح في الشكل (b-4-3). تُحاط الذرة A في هذه الحالة بثمان ذرات أكسجين، في حين تصبح إحاطة الذرة B أربعة مشكلة مستويات مربعة (square planar)، ترتبط هذه المستويات المربعة معاً مشكلةً صفائح (Sheets) لانهائية ثنائية البعد [67].

في بعض المركّبات الكوبراتية ذات نمط البرفسكايت وُجد أنّ هذه الإحاطة المستوية المربعة تكون للنحاس، وبالتالي من المتوقع أن يكون النحاس أيوناً يحوي ثمان إلكترونات في الطبقة الفرعية d وهذا يوافق حالة أكسدة $3+$. يوضّح الشكل (3-5-a) التوزيع الإلكتروني للنحاس في هذه الحالة.



الشكل (3-5): التوزيع الإلكتروني للنحاس الذي يفتر سبب نشوء البنى البلورية للمركّبات الكوبراتية المرتبطة بنمط

البرفسكايت (a) حالة d^8 وتكافؤ النحاس $3+$ (Cu^{3+})، (b) حالة d^9 وتكافؤ النحاس $2+$ (Cu^{2+})، (c)

$Cu(I)$: $d^{10}s^1$ الالكترون في الطبقة الفرعية 4s غير متأين ليشكل Cu^+ وإنّما يجب أن يشترك في تشكيل الرابطة التساندية.

بفرض أنّنا قمنا بإزالة ذرات الأكسجين ($00\frac{1}{2}$) ولكن فقط من طبقات متعاقبة كما هو موضّح في الشكل (3-4-c). لتمثيل هذا يجب علينا أن نضاعف وحدة خلية البرفسكايت لتصبح بأبعاد $a, a, 2a$ (بنية عليا Superstructure) يبيّن الشكل (3-4-c) وحدة الخلية الجديدة التي تتواجد فيها ذرات الأكسجين عند المواقع ($00\frac{3}{4}$) وتكون غائبة من المواقع ($00\frac{1}{4}$) وبالتالي في هذه الحالة تحاط الذرة A الموجودة في الموقع ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$) بـ 12 ذرة أكسجين و تحاط الذرة A' الموجودة في الموقع ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$) بـ 8 ذرات أكسجين، بينما تكون إحاطة الذرة B بـ 5 ذرات أكسجين مشكلة هرم رباعي BO_5 (square pyramid).

ترتبط قواعد هذه الاشكال الهرمية (BO_5) لتشكل صفائح لا نهائية وترتبط هذه الصفائح من خلال الرؤوس المشتركة لتشكل أزواج من الأشكال الهرمية والتي تتجه رؤوسها في الطبقة الأولى نحو الأعلى وفي الطبقة الأخرى نحو الأسفل كما هو مبين في الشكل (3-4-c). تقع الذرات A داخل هذه الأزواج من الأشكال الهرمية وتشكل ذرات A' طبقات بين أزواج هذه الأشكال. تكون هذه الإحاطة الهرمية بالنسبة للنحاس شائعة في المركبات الكوبراتية وتتخذ على أنها سمة من سمات النحاس d^9 (أي حالة أكسدة Cu^{2+}). تظهر غالباً أيونات d^9 إحاطة هرمية أو ثماني وجوه مشوه نتيجة تأثير Jahn-Teller. يبين الشكل (3-5-b) التوزيع الإلكتروني للطبقة الفرعية d ولكن مع إلكترون فردي في المدار $d_{x^2-y^2}$.

نزول أخيراً كل ذرات الأكسجين من المواقع $(\frac{1}{2} 00)$ و $(0 \frac{1}{2} 0)$ ونترك تلك الموجودة عند المواقع $(00 \frac{1}{2})$ كما في الشكل (3-4-d) حيث تنقص إحاطة الذرة A إلى أربع ذرات أكسجين مشكّلة مستوي مربع. تصبح إحاطة الذرة B خطية وإذا كانت جميع وحدات الخلية متشابهة، فإنه ينتج سلاسل لانهائية (BO) موازية للمحور c. تحدث مثل هذه الأجزاء الخطية (CuO) في بعض المركبات الكوبراتية ومثل هذه الإحاطة الثنائية للنحاس Cu هي دليل على حالة d^{10} وبالتالي يكون عدد أكسدة النحاس Cu^+ كما في الشكل (3-5-c).

3-1-2-3 البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, YBCO

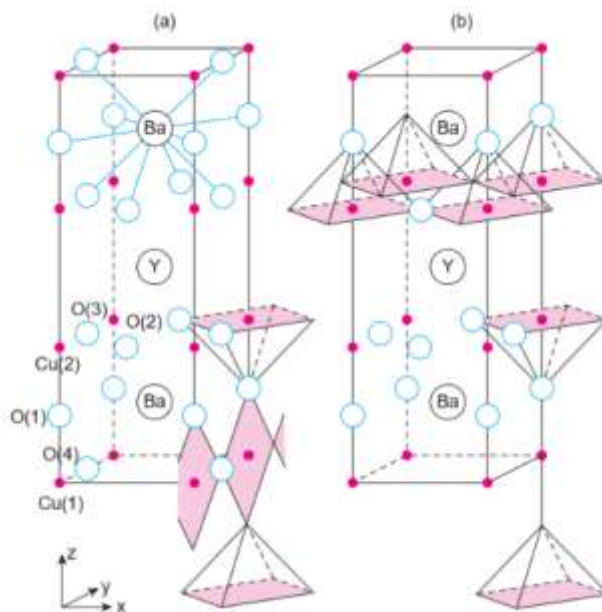
Crystal Structure of YBCO

يعتبر المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ طور محلول صلب مميز بمحتوى أكسجين يتغير ضمن المجال $1 \geq \delta \geq 0$. عندما يتغير محتوى الأكسجين δ فإن حالة أكسدة النحاس تتغير وهذا مسؤول عن التغير المثير في الخصائص الكهربائية مع تغير δ [68].

عندما $\delta = 0$ فإن المركب الأخير في المحلول الصلب السابق والذي هو $YBa_2Cu_3O_7$ يكون ناقلاً فائقاً بدرجة حرارة تحوّل حوالي $T_c = 90^\circ K$. ومع زيادة δ فإن T_c سوف تتناقص بسرعة وبشكل متزايد عندما $\delta = 1$ فإن المركب $YBa_2Cu_3O_6$ يكون نصف ناقل ولا يوجد أي دليل على كونه ناقل فائق عند أية درجة حرارة. إنّ التحكم بمحتوى الأكسجين لتحسين خصائص الناقلية الفائقة أمر حرج وصعب وبالتالي يجب الانتباه إليه بشدة عند اصطناع المركب وتكوينه على شكل أفلام أو سيراميك أو أسلاك.

تكون البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ من نمط البرفسكايت ABO_3 مع نقص ذرتي أكسجين. يبين الشكل (a-6-3) وحدة الخلية للمركب $YBa_2Cu_3O_7$.

نلاحظ من الشكل (a-6-3) وجود ثلاث وحدات خلية من نمط البرفسكايت في الاتجاه c. وحدتي الخلية الطرفيتان اللتان تضغطان على وحدة الخلية الثالثة لهما الصيغة الستيكومترية $BaCuO_{2.5}$. تتوضع ذرة الباريوم في مواقع الذرة A مع وجود مكانين شاغرين لذرات الأكسجين في منتصفات أضلاع وحدة الخلية حولها مما يعطي إحاطة لذرة الباريوم بـ 10 ذرات أكسجين كما هو مبين في وحدة الخلية العليا من الشكل (a-6-3). تملك وحدة الخلية الوسطى الصيغة الستيكومترية $YCuO_2$ وتتميز بنقص 4 ذرات أكسجين من منتصفات أضلاع وحدة الخلية. وبالنسبة لإحاطة الإيتريوم بـ 8 ذرات أكسجين.



الشكل (6-3): (a) البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ و (b) البنية البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_6$.

يوجد نوعان من مواقع النحاس في بنية الـ YBCO. في البرفسكايت تكون هذه المواقع عبارة عن ثمانية وجوه ولكن بسبب وجود فجوات (نقص) في ذرات الأكسجين ستصبح إحاطة النحاس Cu(2) بخمس ذرات أكسجين مشكلة إحاطة هرمية رباعية بينما سيحاط النحاس Cu(1) بأربع ذرات أكسجين مشكلاً إحاطة مستوية مربعة.

ترتبط المستويات المربعة من خلال الرؤوس مع بعضها لتشكل سلاسل موازية للمحور y بينما ترتبط الأشكال الهرمية الرباعية مع بعضها لتشكل صفائح في المستوي xy . ترتبط الصفائح المتجاورة مع بعضها من خلال سلاسل المستويات المربعة (السلاسل السابقة) لتشكل طبقات ثلاثية معقدة متناظرة. يظهر الشكل (a-6-3) تكرار الطبقات المعقدة في الناحية السفلية اليمنى من الشكل.

تتبلور معظم النواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة التي تمت مناقشتها ببنية بلورية معينة قائمة أو بنية رباعية. في الحالة الأولى، يكون الفرق بين الثوابت الشبكية a و b صغيراً جداً. بسبب السمة البلورية المشتركة لمستويات CuO_2 ، فإن الثوابت الشبكية a و b تكون قريبة من $0.38nm$. بشكل عام، ترتبط الثوابت الشبكية للنواقل الفائقة الكوبراتية بشكل وثيق بالتركيب الكيميائي الدقيق، كما تعتمد الثوابت الشبكية، مثل العديد من الخصائص الفيزيائية الأخرى، على محتوى الأكسجين الدقيق. لذلك تختلف الثوابت الشبكية لناقل فائق كوبرايتي معين تبعاً لشروط الاصطناع المختلفة. تمتلك وحدة الخلية للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ بنية معينة قائمة مع ثوابت شبكة $a \approx b \approx c/3$. هذا التقارب في الأبعاد أو مضاعفة البعد إلى 3 يدل على أن البنية الأساسية هي مثلاً مكعبة وهذه الانحرافات في الأبعاد ناتجة عن إدخال عناصر مختلفة في البنية.

تكون حالة أكسدة النحاس في المركب $YBa_2Cu_3O_7$ غير عادية. بفرض أن حالات الأكسدة (التكافؤات) لكل من الإتريوم Y والباريوم Ba والأكسجين O المألوفة هي $+3, +2, -2$ على الترتيب. فعندئذ لتحقيق تعادل شحنة المركب فإن عدد أكسدة عنصر النحاس Cu يجب أن يكون وسطياً $+2.33$ ؛ أي سيكون رقم أكسدة النحاس $Cu(2)$ هي $+2$ لكل ذرة نحاس في المستوي CuO_2 ورقم أكسدة النحاس الموجود في السلاسل $Cu(1)$ هو $+3$. وبالتالي يمكن القول بأن العامل الأساسي الذي يلعب الدور الرئيسي في الناقلية الفائقة في المركب $YBa_2Cu_3O_7$ هو وجود ذرات النحاس وحالات أكسدتها المختلفة وطريقة ارتباطها مع ذرات الأكسجين لتشكل البنية المعقدة المبينة في الشكل (a-4-3).

يمكن تخريب الناقلية الفائقة عن طريق تقليل محتوى الأكسجين في بنية $YBa_2Cu_3O_7$ وذلك بإزالة ذرات الأكسجين من المواقع $O(4)$ كما هو مبين في الشكل (a-4-3) وبالتالي تنقص حالة الأكسدة الوسطية للنحاس.

يبين الشكل (b-4-3) النتائج البنيوية لإزالة الأكسجين، عندما $\delta = 1$ أي المركب $YBa_2Cu_3O_6$ فإن كل مواقع الأكسجين (4) تكون شاغرة وتنقص إحاطة (1) Cu إلى 2 ذرة أكسجين (إحاطة خطية) وبالتالي حالة أكسدة Cu^{+} . يمكن كتابة المركب عندئذ بالشكل $Y^{3+}Ba_2^{2+}Cu(1)^+Cu(2)_2^{2+}O_6$. هذه الإزالة لذرات الأكسجين لا تؤثر على حالة أكسدة نحاس المستويات وتبقى Cu^{+2} بينما حالة أكسدة نحاس السلاسل (1) Cu من Cu^{+3} إلى Cu^{+} وتنتج وحدة خلية رباعية للمركب $YBa_2Cu_3O_6$ حيث أن تغير رقم الأكسدة يغير من أنصاف الأقطار للعنصر نفسه وهذا ما يؤدي لانحراف البنية عما هو عليه.

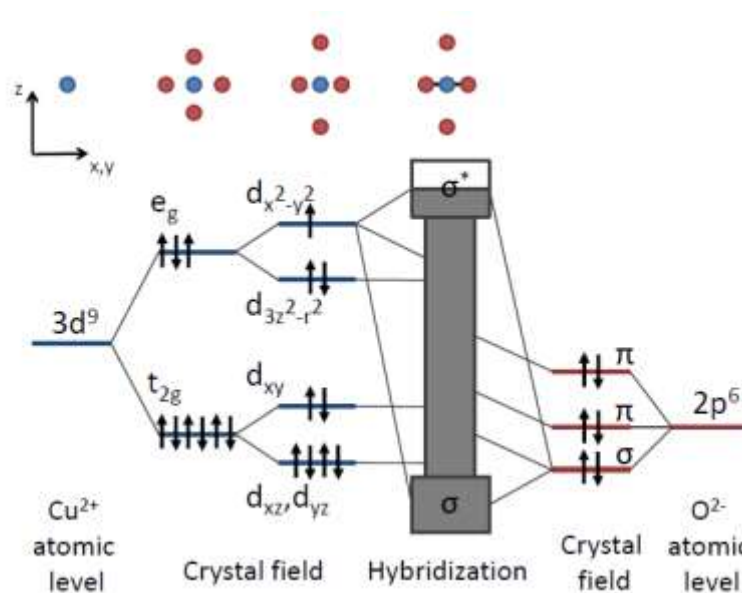
2-2-3 البنية الإلكترونية للمركبات الكوبراتية

The Electronic Structure of Cuprate Compounds

يتم إبراز الدور الحاسم لمستويات CuO_2 ليس فقط من خلال الوصف البنيوي، ولكن بشكل أفضل من خلال وصف البنية الإلكترونية. تكون العصابات $Cu - O$ هي الحالات الإلكترونية المشغولة الأخفض طاقة، وبالتالي تُحدّد بشكل مباشر الخصائص الإلكترونية الماكروسكوبية.

في المركبات الأم غير المشابة، مثل مركب $YBa_2Cu_3O_6$ لعائلة 123، فإن النحاس الموجود في مستويات CuO_2 يكون له التوزيع الإلكتروني $3d^9$. في ظل توضع شوارد الأكسجين المتجاورة في مواقع ثماني الوجوه فإن انشطار المدارات d يحدث نتيجة للحقل البلوري. في الحقل البلوري للتناظر المكعبي O_h (أي ثماني الوجوه المنتظم CuO_6)، فإن المدارات $\{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}$ e_g التي تتجه مباشرة باتجاه المدارات p للأكسجين المحيط تعاني من تنافر أعلى ولديها طاقة إلكتروناتية أعلى مقارنةً بالمدارات $t_{2g} = \{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$ والتي تتنافر أقل مع الأكسجين. يؤدي الانشغال الجزئي للمدارات e_g إلى تحلل الحالة الأرضية والذي يحرض تشوه جان تيلر Jahn-Teller distortion لثماني الوجوه ويقلل التناظر من المكعبي O_h إلى الرباعي D_{4h} . نتيجة لذلك، تنشط السويات e_g إلى السويتين غير المتحللتين $d_{3z^2-r^2}$ و $d_{x^2-y^2}$ ، حيث تتوضع الأخيرة أعلى وتمثل حالة النحاس الأعلى طاقة. تنشط سويات الأكسجين $2p$ الذرية المتحللة وهي p_x و p_y و p_z في الحقل البلوري إلى ثلاث سويات π_{\parallel} و π_{\perp} و σ . تتوافق الحالات من النمط π مع المدارات p التي تكون موجهة عمودياً على روابط $Cu - O$ ، في حين أن الحالات من النمط σ تكون موجهة على طول روابط $Cu - O$.

يسبب التراكب الكبير لمدارات النحاس $3d$ مع المدارات $2p$ للأكسجين تهجين قوي بينهم (Hybridization). يكون تهجين الحالات من النمط π مع مدارات النحاس ضعيف ويؤدي إلى عصابات π ضيقة. لا تتأثر حالات t_{2g} بالحالات من النمط σ ، بينما تتحد سويات e_g مع الحالات σ . بشكل أكثر تحديداً، فإنه ينتج عن اتحاد المدارات من النمط σ للأكسجين مع مدار النحاس $d_{x^2-y^2}$ حالة σ الرابطة وحالة σ^* المضادة للربط، وبما أنهما لا يقتربان مع المدار $d_{3z^2-r^2}$ فإنه ينتج عنه عصابة أكسجين غير رابطة ضيقة تتوضع بين الحالات σ الرابطة و σ^* المضادة للربط. يبين الشكل (7-3) توضيح تخطيطي لتشكل عصابات $Cu - O$ المهجنة.



الشكل (7-3): البنية الإلكترونية في مستويات $Cu - O$ للمركبات الكوبراتية. تظهر المواقع الذرية والمستويات الذرية للنحاس باللون الأزرق، بينما تلك التي للأكسجين تكون باللون الأحمر. تنشطر السويات الطاقية (الإلكترونية) لشوارد النحاس Cu^{2+} وشوارد الأكسجين O^{2-} تحت تأثير حقل البلورة المكعبية لثمانى الوجوه CuO_6 . يقلل تشوه Jahn-Teller التناظر من ثمانى وجوه إلى رباعي ويؤدي إلى انشطار السويات e_g و t_{2g} . يؤدي تهجين حالات النحاس والأكسجين إلى تشكيل العصابات الرابطة والمضادة للربط المفصولة جيداً مع كون الأخيرة نصف مملوءة.

من البنية الإلكترونية الموضحة في الشكل (7-3) ومن حسابات البنية العصبية باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA)، يترتب على ذلك أن المركبات الكوبراتية الأم غير المشابة تكون عبارة عن معادن غير مغناطيسية مع عصابة ناقلية نصف مملوءة (العصابة المضادة للربط σ^*). كما ذكرنا سابقاً، يكون هذا السلوك

مخالف تماماً لسوك العازل ذو المغنطة الحديدية المضادة الملاحظ في المركبات الأم، مما يدل على أهمية الارتباطات الكترون-الكترن في فيزياء المركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة. من ناحية أولى، فإن الإلكترونات لديها احتمال معين للقفز إلى موقع النحاس المجاور لها وتخفيض طاقة الجملة ومن ناحية أخرى يوجد تنافر كولومي قوي بين الالكترنين على نفس موقع النحاس.

النموذج النظري المعروف جيداً والقادر على وصف تأثيرات الارتباط هذه هو نموذج هوبارد Hubbard model. يكون الهاميلتوني Hamiltonian لنموذج هوبارد لعصابة واحدة هو مجموع حدين:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_{i,\sigma} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.1)$$

الحد الأول هو عبارة عن الحد الحركي (Kinetic term) لقفز الالكترن من عصابة الناقلية ذات العرض W ، حيث t هي سعة القفز ($W = 2zt$)، حيث z هو عدد الجوار الأقرب)، يحدد $\langle i,j \rangle$ الأزواج المتجاورة الأقرب التي يتم إجراء المجموع عليها و $c_{i,\sigma}^\dagger$ و $c_{j,\sigma}$ هي مؤثرات التوليد والفناء للالكترن في الموقع i مع سبين $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$. تشير إشارة السالب الموجودة أمام الحد الحركي إلى أن الجملة تكسب طاقة نتيجة القفز. تعتمد سعة القفز على التراكب المداري وتؤثر مقياساً لعرض العصابة W .

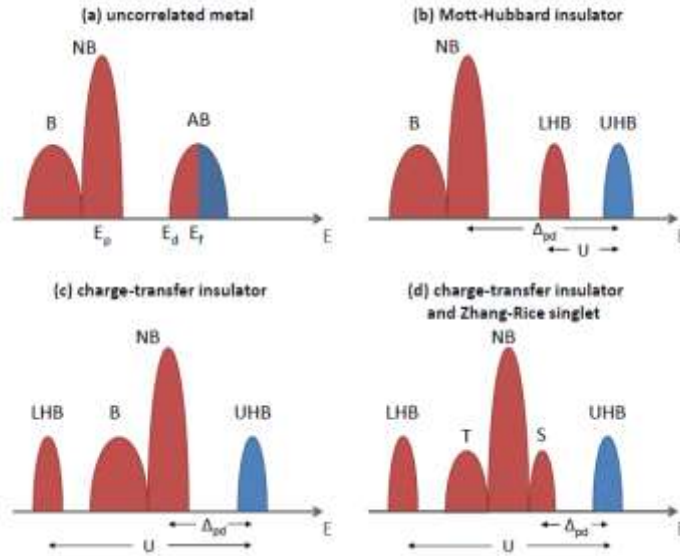
يعبر الحد الثاني عن التأثير المتبادل الكولومي المحلي، والذي يعمل على تموضع الالكترن. U هي الطاقة المطلوبة للانشغال المضاعف في موقع النحاس المفرد (ويسمى "Hubbard-U") و $n_{i\sigma}$ هو عدد الانشغال الالكتروني.

تحدد القيمة النسبية لـ U و t (أو U و W) أي من الحدين يكون مهيمن. عندما يكون $t \ll U$ فإن الحد المسيطر سيكون حد القفز وعندها يصف الهاملتوني الحالة المعدنية، بينما في حالة $t \gg U$ ، فإن التنافر الكولومي يسيطر على نموذج Hubbard. من أجل تنافر كولومي U كبير جداً، فإن هاملتوني Hubbard يبسط إلى هاملتوني $J - t$ ، والذي يستخدم بشكل شائع لدراسة الإثارات منخفضة الطاقة للمركبات الكوبراتية:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j,\sigma} + c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger) + J \sum_{i,\sigma} \left(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \quad (3.2)$$

حيث يستبعد المؤثر $\tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger = c_{i,\sigma}(1 - n_{i,-\sigma})$ الانشغال المضاعف و $J = \frac{4t^2}{U}$ هو ثابت الاقتران للتأثير المتبادل للمغناطيسية الحديدية المضادة، و S_i هو المؤثر السبيني. في حالة العصابة نصف المملوء وعند الطاقات المنخفضة، لا يمكن أن يحدث إثارة للشحنة في حين تبقى إثارة السبين المتبقية وفقاً للمعادلة (3.2) الموصوفة بواسطة هاملتون هايزنبرغ $H_j = J \sum_{i,\sigma} S_i \cdot S_j$.

في حالة المركبات الأم الكوبراتية عالية درجة الحرارة فإن طاقة كولوم تكون $U \simeq (8 - 10) eV$ ، وهي أكبر بكثير من العرض النموذجي للعصابة المضادة للربط $W \simeq 3 eV$. يؤدي هذا إلى انشطار العصابة المضادة للربط إلى عاصبتين فرعيتين، عصابة هوبارد الأخفض (LHB) وعصابة هوبارد الأعلى (UHB) مع كون UHB فارغة، كما هو موضح في الشكل (3-8). لذلك تصبح الجملة عازلاً.



الشكل (3-8) توضيح تخطيطي لكثافة الحالات للمركبات الكوبراتية في حالة (a) حالة معدنية عند عصابة مضادة للربط نصف مملوءة مع $U = 0$ و (b) عازل Mott-Hubbard عندما $U \gg \Delta_{pd}$ و (c) عازل نقل الشحنة عندما $U \ll \Delta_{pd}$ و (d) عازل نقل الشحنة مع انشطار العصابة الرابطة إلى ثلاث حالات وحالة Zhang-Rice المفردة عند الاشابة. يتوافق اللون الأحمر مع الحالات المملوءة والأزرق مع الحالات الفارغة.

تشتق الحالة ذات المغناطيسية الحديدية المضادة من حقيقة أن الإلكترونات تكتسب طاقة حركية من خلال الخضوع للقفز الافتراضي إلى المواقع المجاورة، والذي يمكن تحقيقه فقط عندما تكون سبينات الجوار الأقرب معاكسة لبعضها البعض بسبب مبدأ باولي.

يتم تحقيق أنواع مختلفة من البنى الالكترونية اعتماداً على قيم التنافر الكولومي U وطاقة إثارة نقل الشحنة Δ_{pd} . Δ_{pd} هي الطاقة المطلوبة لنقل الشحنة من موقع أكسجين إلى موقع نحاس، وهو ما يتوافق في حالتنا مع فرق الطاقة بين عصابة الأكسجين غير الرابطة و UHB . يتم توضيح هذه الحالات المختلفة في الشكل (8-3):

1 - في الحالة الحدية عندما $U = 0$ (الجملة التي لا تتبادل التأثير) فإن الجملة تكون معدنية مع عصابة مضادة للربط نصف مملوءة كما هو موضح في الشكل (a-8-3).

2 - في الحالة التي يكون فيها $0 < U < \Delta_{pd}$ فإنه يتم تحديد المجال المحظور عندئذ بواسطة U وتكون الجملة عبارة عن عازل Mott-Hubbard. يفصل المجال U بين عاصبتي هوبارد ويتوافق مع نقل الشحنة بين شاردتي نحاس d_i^n من الشحنات n عند المواقع الشبكية i و j : $d_i^n + d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} + d_j^{n+1}$.

3 - في حالة كون $U > \Delta_{pd} > 0$ ، يتم تحديد مجال ارتباط العازل بواسطة Δ_{pd} وتكون الجملة عازل نقل الشحنة charge-transfer. يفصل المجال Δ_{pd} بين UHB وعصابة الأكسجين غير الرابطة ويتوافق مع نقل الشحنة من سوية الأكسجين p إلى السوية d للنحاس المجاور: $d_i^n \rightarrow d_i^{n+1} + L$ ، حيث تشير L إلى وجود ثقب في سوية الأكسجين. إنها تماماً حالة عازل نقل الشحنة التي يتم إدراكها في المركبات الكوبراتية غير المشابة، والتي لأجلها تكون طاقة انتقال الثقب من Cu^{2+} إلى Cu^{3+} وهي $\Delta_{pd} \simeq (3 - 4)eV$ أصغر من طاقة ارتباط الثقبين $(8 - 10)eV$. $U \simeq (8 - 10)eV$. بالأخذ بعين الاعتبار مميزة انتقال الشحنة للحالة العازلة واعتبار صراحةً كل من المدارات $Cu\ 3d_{x^2-y^2}$ و $O\ 2p_x$ و $O\ 2p_y$ ، فإنه يأخذنا إلى نموذج هوبارد Hubbard ثلاثي العصابة.

بينما بالنسبة للحالة غير المشابة، فإنه يتم الحصول على بنية الكترونية مشابهة لتلك المبينة في اللوحة الثالثة من الشكل (c-8-3)، عند زيادة الاشابة بالثقوب للمركبات الأم فإنه تظهر صورة مختلفة نسبياً: بسبب التهجين القوي بين مدارات النحاس والأكسجين ينشأ تأثير تبادلي قوي بين سبين الثقب المشاب على ذرات الأكسجين الأربعة المستوية وسبين ثقب النحاس الذي في المركز. نتيجة لذلك، تنتشر العصابة $p - d$ إلى عصابة ثلاثية ($S = 1$) وعصابة أحادية ($S = 0$) ويتم تشكيل ما يدعى بالعصابة المفردة Zhang-Rice. تتوافق

حالات إزالة الإلكترون الأول مع عصابة Zhang-Rice المفردة ويمكن أن يتم وصف الجملة بنموذج هوبارد الفعال أحادي العصابة مع عصابة Zhang-Rice المفردة والتي تلعب دور عصابة هوبارد الأدنى.

تتلاءم المركبات الكوبراتية العازلة غير المشابة والمعدنية في منطقة الاشابة العالية بشكل معقول في إطار البنية الإلكترونية الموصوفة هنا. التحدي الرئيسي هو فهم الجزء تحت الاشابة (Underdoped) من المخطط الطوري وخاصة تطور البنية الإلكترونية عندما يتم إدخال الثقوب في المركبات العازلة الأم.

3-2-3 المخططات الطورية العامة للنواقل الفائقة الكوبراتية

Generic Phase Diagram of Cuprate Superconductors

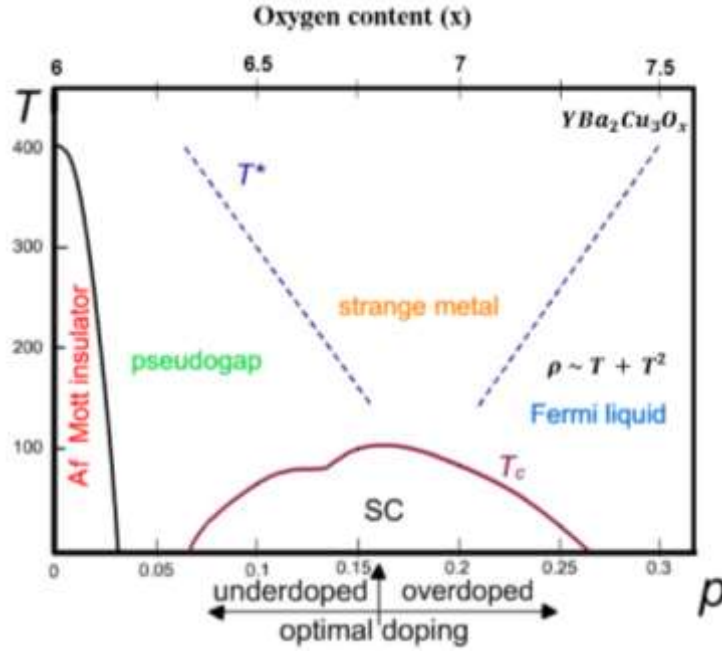
سنناقش مخطط الطور العام للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة المشابة بالثقوب. سوف نرى أن النواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة هي مواد معقدة تُظهر الكثير من الظواهر الفيزيائية التابعة لتركيز الحوامل الفعلي. أبرز هذه الظواهر هي الناقلية الفائقة عند درجات حرارة عالية. وجد أن تناظر بارامتر الترتيب الفائق الناقلية يكون على شكل موجة d وليس تناظر موجي s كما في النواقل الفائقة المعدنية الاصطناعية.

الجانب المثير للاهتمام هو حقيقة أن المركبات الأم للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة هي عوازل Mott. تم إيجاد أن خصائص الحالة العادية للنواقل الفائقة المشابة بشكل مثالي غير عادية (تابعة خطية للمقاومة على مجال واسع من درجة الحرارة وتابعة معامل هول القوية لدرجة الحرارة والمقاومة غير متماثلة المناحي وانتهاك قانون Wiedemann-Franz بالقرب من درجة حرارة الصفر) [69]. في منطقة الاشابة العالية overdoped، فإن خصائص الحالة العادية تكون أقرب إلى تلك التي للمعدن العادي، والتي يتم وصفها جيداً بواسطة نظرية سائل فيرمي. ميزة بارزة أخرى للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة هو وجود مجال كاذب عند درجات حرارة تماماً فوق درجة الحرارة الحرجة، بشكل خاص في المنطقة تحت الاشابة underdoped.

4-2-3 المخطط الطوري العام للنواقل الفائقة الكوبراتية المشابة بالثقوب

Generic Phase Diagram of Hole-Doped Cuprate Superconductors

تؤدي الطبيعة الإلكترونية شديدة الارتباط للمركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة إلى ظهور الأطوار المتنافسة المتنوعة كتابع للإشابة بالثقوب. يبين الشكل (3-9) المخطط الطوري العام لدرجة الحرارة بدلالة الإشابة للمركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة المشابة بالثقوب.



الشكل (3-9) المخطط الطوري العام للمركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة المشابة بالثقوب كتابع لدرجة الحرارة والإشابة بالثقوب p .

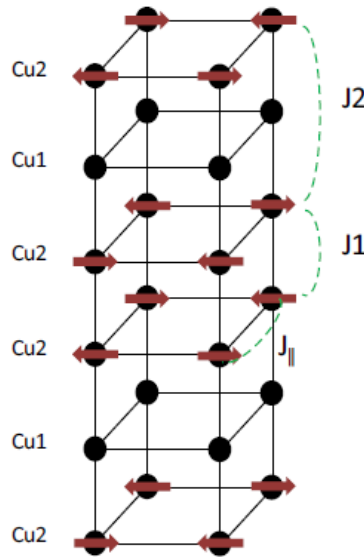
مع زيادة الإشابة بالثقوب p ، فإن الجملة تنتقل من طور العازل المغناطيسي الحديدي المضاد (AF) عند تركيز الإشابة الصفري والمنخفض إلى الطور المعدني، الموصوف بشكل جيد من خلال نظرية سائل فيرمي عند الإشابة العالية.

تبدأ الناقلية الفائقة بالظهور عند مستويات الإشابة الوسطية بين الطور العازل والمعدني. وفوق درجة حرارة التحول في المنطقة تحت الإشابة، تظهر المنطقة المعروفة بالمجال الكاذب pseudo gap، بينما يظهر نظام المعدن الغريب Strange Metal في منطقة الإشابة المثالية. سيتم وصف الأطوار المختلفة من المخطط الطوري العام بإيجاز في ما يأتي [70].

1-4-2-3 الطور المغناطيسي الحديدي المضاد *The Antiferromagnetic Phase*

تتميز المركبات الكوبراتية عالية T_c بارتباطات سبينية ذات مغناطيسية حديدية مضادة (AF) قوية بين سبينات النحاس في مستويات CuO_2 . في المركبات الأم غير المشابة، فإن شوارد النحاس المستوية يكون لها التوزيع $3d^9$ (السبين $S = 1/2$). يؤدي التأثير التبادلي القوي للغاية مع شوارد الأكسجين إلى ظهور ترتيب مغناطيسي حديدي مضاد AF ثلاثي البعد بدرجات حرارة نيل عالية ($T_N = (300 - 500)^\circ K$).

تتم دراسة البنية المغناطيسية في الحالة AF والارتباطات السبينية الحركية على نطاق واسع عن طريق تشتت النيوترونات. نظراً لأن العينات الكبيرة مطلوبة لدراسات النيوترونات. في المركب الأم للعائلة $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ، تتوضع سبينات النحاس المستوية على مستويات CuO_2 متجهة باتجاه روابط $Cu - O$. يكون المتجه الموجي للمغناطيسية الحديدية المضادة داخل المستوي المميز للترتيب المغناطيسي هو $Q_{AFM} = (1/2, 1/2)$. يوضح الشكل (10-3) البنية ذات المغنطة الحديدية المضادة للمركب $YBa_2Cu_3O_6$.



الشكل (10-3) البنية ذات المغنطة الحديدية المضادة للمركب $YBa_2Cu_3O_6$. يتم الإشارة إلى التأثيرات التبادلية في المستوي $J_{||}$ وخارج المستوي J_1 و J_2 .

يتم تحريض الترتيب المغناطيسي الحديدي المضاد داخل المستوي بواسطة الاقتران التبادلي القوي $J_{||}$ بين سبينات النحاس الموجودة بنفس مستويات CuO_2 مع ذرات الأكسجين. يتم توطيد هذا الترتيب في الاتجاه خارج المستوي أيضاً من خلال آليتين للتبادل: يتم اقتران مستويي CuO_2 المتجاورين للطبقة الثنائية بشكل مغناطيسي حديدي مضاد من خلال التأثير التبادلي المباشر J_1 ، بينما يتم اقتران مستويي CuO_2 التاليين والأقرب جوراً المفصولين بخزان الشحنة بشكل مغناطيسي حديدي مضاد من خلال عملية التبادل الفائق الأعلى ترتيب J_2 . يتم تحديد بارامترات التأثير التبادلي المغناطيسي وتباين خصائصها من خلال نتائج التشتت النيتروني غير المرنة جنباً إلى جنب مع النظرية الموجية السبينية. في المركب $YBa_2Cu_3O_6$ ، وُجد باستخدام الانعراج النيتروني أن العزم المغناطيسي m المرتبط بالترتيب المغناطيسي الحديدي المضاد يكون تقريباً $0.5\mu_B$. تكون القيمة الملاحظة للعزم المغناطيسي أقل بكثير من القيمة المتوقعة بواسطة نظرية الحقل الوسطي $g\mu_B S \approx 1\mu_B$ مع $g = 2$ و $S = 1/2$ ، وهي حقيقة تُعزى إلى ترجّحات السبين الكمومية وإلى تأثيرات التهجين.

في المركب غير المشاب، عند زيادة درجة الحرارة فإن العزم المغناطيسي ينقص باستمرار ويختفي تماماً من أجل $T_N \simeq 410^\circ K$. فيما يتعلق بتابعية الإشابة، فإنه بالنسبة لمحتوى الأكسجين $x \lesssim 0.2$ فإن قيمة العزم المغناطيسي وتابعيته لدرجة الحرارة لا تتغير بشكل معتبر مع الإشابة، وذلك بسبب العدد القليل نسبياً للثقوب المتنقلة. بالنسبة لمحتوى اكسجين أعلى $x \gtrsim 0.2$ ، فإن تأثير الإشابة على العزم المغناطيسي يصبح أكثر أهمية: بينما يتم الحفاظ على السمات الأساسية للترتيب المغناطيسي، بما في ذلك المتجه الموجي للترتيب المغناطيسي Q_{AFM} ، فإن العزم المغناطيسي ودرجة حرارة النيل كلاهما يتنقصان مع زيادة الإشابة. يتلاشى الترتيب طويل المدى للمغناطيسية الحديدية المضادة بشكل كامل عند $p \simeq 0.05$ وتبدأ الناقلية الفائقة على الفور تقريباً في درجات الحرارة المنخفضة.

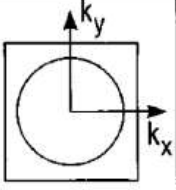

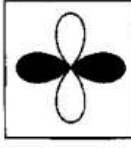
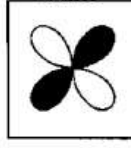
3-2-4-2 الطور فائق الناقلية *The Superconducting Phase*

عند التبريد تحت T_c ، تظهر الحالة فائقة الناقلية التي تبدي مقاومة صفرية مع أثر مايسنر Meissner. تملك المركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة أعماق اختراق مغناطيسية كبيرة λ وأطوال ترابط صغيرة ξ مقارنة بالقيم الخاصة بالناقلات الفائقة التقليدية. قيم عمق الاختراق النموذجية للمركب $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ تكون

$\lambda_a \simeq 1600^\circ A$ و $\lambda_b \simeq 1000^\circ A$ و $\lambda_c \simeq 6000^\circ A$ ، بينما تكون أطوال الترابط من مرتبة 20\AA في مستويات CuO_2 و 2\AA في الاتجاه العمودي على المستويات، وكلاهما يعكس عدم تماثل الخصائص للبنية الإلكترونية. علاوة على ذلك، فإن القيمة الكبيرة الناتجة لـ λ/ξ تجعل المركبات الكوبراتية فائقة الناقلية نواقل فائقة من النوع الثاني II.

تم التحقق من تشكيل أزواج كوبر في الحالة الفائقة الناقلية في وقت مبكر جداً، من خلال عدد كبير من الملاحظات بما في ذلك ملاحظة تكميم التدفق المغناطيسي مع قيمة مساوية لـ $h/2e$. عدة تجارب مختلفة، بما في ذلك مطيافية الاصدار الضوئي (ARPES) ومطيافية تحت الأحمر (FTIR) والتجارب النفقية ومطيافية رامان وما إلى ذلك، قد أشارت إلى وجود مجال طاقي في طيف الإثارة الإلكترونية تحت درجة حرارة الانتقال فائق الناقلية.

يتم تحديد بارامتر الترتيب لجينزبورغ ولانداو Ginzburg-Landau $\Psi(r)$ مع التابع الموجي للزوج في النظرية الميكروسكوبية ويكون متناسباً مع المجال الطاقي $\Delta(r)$ ، بحيث $\Psi(k) \propto \Delta(k)$. يمثل بارامتر الترتيب مدى تماسك الطور الماكروسكوبي لتكثيف المائع الفائق ويتميز بالطور $\phi(r)$ والمعامل $|\Psi(r)|$ ، مع الكمية $|\Psi(r)|^2$ التي تشكل مقياساً للكثافة المحلية للمائع الفائق $n_s(r)$. يمكن أن يتم اكتساب رؤى مفيدة حول طبيعة حالة تكثيف الزوج على أساس اعتبارات التناظر. بينت نتائج تجارب جوسفسون النفقية أن الإلكترونات المتزاوجة في المركبات الكوبراتية تكون في حالة سبين أحادي أي $S = 0$. تتوافق حالة زوج السبين الأحادي مع التابع الموجي الزوجي المداري أي $\Psi(k) = \Psi(-k)$ وأيضاً $\Delta(k) = \Delta(-k)$. تنشأ الناقلية الفائقة في المركبات الكوبراتية أساساً من طبقات CuO_2 وبالتالي يجب أن يعكس تناظر الزوج تناظر الشبكة المربعة CuO_2 الأساسية. يبين الشكل (3-11) تمثيل تخطيطي للفراغ k للتوابع الموجية الزوجية للزوج بالنسبة لمجموعة التناظر النقطية للشبكة المربعة CuO_2 (C_{4v})، حيث يمثل اللون الأسود والأبيض الإشارات المتعكسة لبارامتر الترتيب.

Group-theoretic notation	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
Order parameter basis function	constant	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
Wave function name	s-wave	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Schematic representation of $\Delta(k)$ in B.Z.				

الشكل (3-11) تمثيل الفراغ k للتتابع الموجية الزوجية المدارية للزوج المسموح بها بالنسبة للتناظر C_{4v} للمستويات CuO_2 في النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة.

بالنسبة للنواقل الفائقة التقليدية، تكون حالة الزوج هي على شكل موجي s وبالتالي تكون قيمة المجال فائق الناقلية مستقلة عن المتجه الموجي k للإلكترون. في المركبات الكوبراتية فإن الملاحظات التجريبية من التقنيات الحساسة للطور مع أدلة من عدد من التقنيات غير الحساسة للطور، تقدم دليلاً لصالح التناظر الموجي d للزوج. أجرى ولمان ومجموعته أول اختبار حساس للطور لتناظر الزوج، على أساس القياسات النفقية لجوسفسون فيما يسمى بـ SQUID. اقترحت نتيجتهم بارامتر ترتيب من الشكل $\Delta(k) = \Delta(0)(\cos(k_x) - \cos(k_y))$ ومميزات التناظر $d_{x^2-y^2}$. من أجل هذا التناظر، فإن المجال يغير الإشارة ويملك أربع عقد على سطح فيرمي ثنائي البعد حيث تقطع الخطوط $(0,0)$ و $(0, \pm\pi)$ و $(\pm\pi, 0)$ على سطح فيرمي.

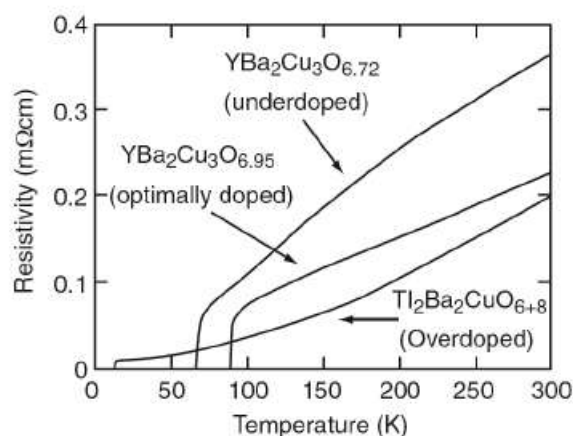
في حين أن التناظر $d_{x^2-y^2}$ بشكل مسيطر للمجال فائق الناقلية في المركبات الكوبراتية النحاسية يكون مثبت جيداً، فمن الجدير بالذكر أن التنبؤات النظرية والملاحظات التجريبية تقترح أنه بالنسبة لحالة المركبات الكوبراتية ذات البنية المعينية القائمة، مثل $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ، فإنه يوجد هناك خليط موجي s مسيطر يؤدي إلى تعديل التناظر الموجي d النقي للزوج إلى حالة الزوج المختلطة $d_{x^2-y^2} + s$.

المناطق المجاورة للحالة فائقة الناقلية والحالة المغناطيسية الحديدية المضادة في المخطط الطوري جنباً إلى جنب مع التحديد التجريبي للتناظر $d_{x^2-y^2}$ غير التقليدي للتابع الموجي لزوج كوبر تقوم بوضع ترجّحات

السبين على أنها المرشح الأكثر منطقية كوسيط لتشكّل أزواج كوبر في المركبات الكوبراتية عالية T_c ، على نحو مماثل لآلية التزاوج بوساطة الفونونات في النواقل الفائقة التقليدية.

3-4-2-3 منطقة المعدن الغريب *The Strange Metal Regime*

تنحرف خصائص "الحالة العادية" فوق القبة فائقة الناقلية في منطقة الإشابة المثالية بشكل كبير عما تنبأت به نظرية سائل فيرمي. المثال الأبرز هو تابعة المقاومة لدرجة الحرارة والتي تمثل سلوك خطي على مجال واسع من درجات الحرارة، كما هو موضح في الشكل (3-12).



الشكل (3-12) تابعة المقاومة داخل المستوي لدرجة الحرارة بالنسبة للمركبات الكوبراتية في المناطق تحت الإشابة والإشابة المثالية والإشابة العالية. بالنسبة لحالة الإشابة المثالية يتم ملاحظة تابعة خطية، في حالة الإشابة العالية فإنه تم تسجيل تابعة تربيعية كما تتوقع نظرية سائل فيرمي.

تكون هذه مميّزة عامة تمت ملاحظتها في العديد من العائلات الكوبراتية المختلفة عند الإشابة المثالية، ممّا يؤكّد على أنّها خاصية ذاتية لمستويات CuO_2 . يعتبر استمرار التابعة الخطية للمقاومة، أو ما يعادله من معدل التشكّل τ^{-1} لشبه الجسيمات الإلكترونية، دليلاً على وجود حالة معدنية شاذة، بما لا تتوافق مع توقّعات نموذج سائل فيرمي حيث من المتوقع أن تكون تابعة $T^2 \propto \tau^{-1}$.

تمّ اعتبار هذا السلوك أكثر إحياءاً لتأثيرات الارتباط الإلكتروني من التأثيرات المتبادلة الفونونية القوية واعتبر بمثابة إشارة على الأهمية الحرجة الكمومية. إضافة إلى ذلك، فإن عرض الخطوط في أطياف الإصدار الضوئي

أثبتت أنه يزداد خطياً مع كل من درجة الحرارة وطاقة الربط. تكون كلا هذه الملاحظات هي تصريحات كلاسيكية للاستعانة بمقياس "الكم الحرج" في تفسير الناقلية الفائقة.

3-2-4-4 منطقة سائل فيرمي *The Fermi Liquid Regime*

على عكس بقية المخطط الطوري، فإن هذه المنطقة تم وصفها بنجاح بواسطة نظرية سائل فيرمي التقليدية. تم إجراء معظم الدراسات على جزء سائل فيرمي من المخطط الطوري على عائلة $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ والتي، على عكس عائلة $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ، يمكن الوصول إلى منطقة الإشابة العالية بداخل مجال الإشابة القابل للتحكم به. تتضمن توقعات سلوك سائل فيرمي نتائج ARPES والاهتزازات الكوانتية التي كشفت عن وجود سطح فيرمي كبير يشبه الثقب مع حجم يحتوي $1 + p$ ثقب لكل ذرة نحاس، والتي تبدو متوافقة مع نظرية عصابات الطاقة التقليدية.

تخضع الناقلية الحرارية وناقلية الشحنة في الحالة العادية لقانون Wiedemann-Franz وفيما بعد الطور فائق الناقلية، فإن المقاومة الكهربائية تُظهر تابعة تربيعية على درجة حرارة T^2 [71].

3-2-4-5 منطقة المجال الكاذب *The Pseudogap Regime*

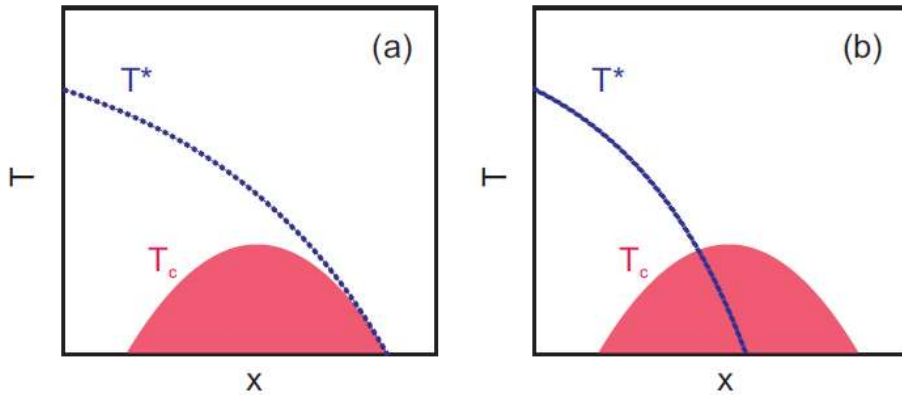
تظهر منطقة المجال الكاذب pseudogap فوق الطور فائق الناقلية وفي الجزء تحت الإشابة من المخطط الطوري ويوصف بأنه استنفاد لكثافة الحالات تحت درجة حرارة مميزة T^* . على الرغم من أنه لوحظ لأول مرة بعد ثلاث سنوات فقط من اكتشاف المركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة وتمت دراسته على نطاق واسع تجريبياً ونظرياً، فإنه لا يزال غامض. حتى الآن، فإن طبيعة المجال الكاذب ليست مثبتة، وعلى وجه الخصوص ليس من الواضح فيما إذا كان طور ترموديناميكي أم لا.

درجة الحرارة T^* التي تحتها يتم تشكيل المجال الكاذب تعتمد على الإشابة وهي أعلى بكثير من درجة حرارة التحول T_c . على نقيض سلوك T_c ، فإن T^* ينخفض عند زيادة الإشابة باتجاه الشروط المثالية. ومع ذلك يوجد تناقض واضح في الأدبيات المتعلقة بقيمة T^* المستنتجة من تقنيات تجريبية مختلفة، ربما بسبب تنوع المعايير المستخدمة لتحديد هذه الظاهرة في الدراسات المختلفة. ومع ذلك، فإن كل النتائج التجريبية المتاحة تتفق على أن T^* تكون أعلى بكثير من T_c .

بيّنت قياسات المقاومة DC انحرافاً عن تابعة المقاومة الخطيّة لدرجة الحرارة للحالة العادية عند منطقة المجال الكاذب. تمت ملاحظة انخفاض في المقاومة المستوية بالنسبة لدرجات حرارة أقل من T^* .

بشكل مماثل للمجال فائق الناقلية، تم الإثبات أنّ المجال الكاذب غير متماثل المناحي بشكل كبير حول سطح فيرمي ويؤدي تابعة لكمية الحركة.

إنّ التمثيل الموضّح في المخطط الطوري العام في الشكل (3-9) لخطّ المجال الكاذب T^* ، غير موجود حتّى الآن. يتم عادة الأخذ بعين الاعتبار مخططين طورين مختلفين فيما يتعلق بخطّ المجال الكاذب، كما هو موضح تخطيطياً في الشكل (3-13). في المخططات ثنائية الطور، فإن خط T^* إما أن يتطابق مع T_c على جانب الاشابة العالية كما في الحالة الأولى، أو يقطع قبة T_c ويتلاشى داخل القبة عند $T = 0$ في نقطة حرجة كوانتية كما في الحالة الثانية.



الشكل (3-13): المخططين الطورين المحتملان للمركبات الكوبراتية. الخط الأزرق هو خط طور المجال الكاذب والمنطقة الحمراء هي المنطقة فائقة الناقلية. (a) تتوافق مع سيناريو أزواج كوبر المشكّلة و (b) إلى سيناريو الطور المنافس.

تأتي هاتين الحالتين المختلفتين جنباً إلى جنب مع تقريبن مختلفين حول المنشأ الفيزيائي للمجال الكاذب. في الحالة الأولى، تم اقتراح أن المجال الكاذب هو مقدمة للحالة فائقة الناقلية، مما يشير إلى تشكيل أزواج كوبر بدون ترابط طوري طويل المدى. وفقاً لهذا الاقتراح، يتم تشكيل أزواج كوبر عند درجات حرارة T^* أعلى بكثير من T_c ولكن لا يتم الحصول على ترابط طوري طويل المدى إلا عند دخول القبة فائقة الناقلية. هذا يعني وجود خطين متقاطعين أحدهما T^* حيث تتشكل أزواج كوبر، والآخر هو T_{coh} حيث تصبح الأزواج مترابطة

في الطور، وفقط تحت كلا الخطين المتقاطعين تكون الناقلية الفائقة ممكنة. في حالة المخطط الطوري الثاني، تشير T^* إلى بداية طور مرتّب. في هذا الإطار، تنشأ أطوار المجال الكاذب والناقلية الفائقة من آليات أساسية مختلفة بل وحتى متنافسة. بعبارة أخرى، هناك حالة مختلفة للمادة، ما يسمى بـ "الترتيب المخفي"، يتنافس مع الناقلية الفائقة لنفس سطح فيرمي وعندما يسيطر أيّاً منهما فإن الآخر يختفي. هناك الكثير من الأدلة التجريبية التي تدعم الحالتين، مع نتائج تجريبية أحدث تشير إلى الحالة الثانية.

3-3 تغير كثافة حوامل الشحنة (الإشابة)

Variation of Charge Carrier Density (Doping)

يمكن زيادة كثافة حوامل الشحنة في أنصاف النواقل بإضافة ذرات شائبة. نأخذ بعين الاعتبار مثال السيليكون. تؤمن كل ذرة سيليكون أربعة إلكترونات تكافؤية. إذا استبدلنا ذرة سيليكون واحدة بذرة بور ثلاثية التكافؤ، فإنّه ينقص إلكترون تكافؤ واحد. تسمى ذرات البور بالذرات الآخذة لأنها يمكن أن تقبل إلكترونات واحداً من المادة المضيفة. وبالتالي، فإن إضافة البور تؤدي إلى ظهور عيوب الإلكترونات أي الثقوب التي تتصرف مثل الإلكترونات المشحونة بشحنة موجبة. من ناحية أخرى، فإن إضافة ذرة زرنخ والتي تملك خمسة إلكترونات تكافؤية تؤمن إلكترونات إضافية واحداً إلى المادة المضيفة. لذلك يدعى الزرنخ بالذرة المانحة. تكون السويات الطاقية للذرات الشائبة بداخل المجال المحظور لأنصاف النواقل. تكون السويات الطاقية للذرات الآخذة أعلى بقليل من عصابة التكافؤ، بينما تكون تلك التي للذرات المانحة أقل بقليل من عصابة الناقلية. نتيجة لذلك، يمكن أن يتم تنشيط السويات الآخذة أو المانحة بسهولة لتوفير ثقوب متحركة أو إلكترونات في نصف الناقل. تدعى إضافة الذرات الشائبة إلى نصف الناقل بالإشابة Doping.

بطريقة مماثلة فإنّه يمكن أن يتم ضبط كثافة حوامل الشحنة في مستويات CuO_2 للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة. بالأخذ بعين الاعتبار أبسط حالة وهي المركب La_2CuO_4 . في هذا المركب الأم العازل، تكون حالة أكسدة شوارد اللانثانيوم $+3$ وتلك التي لشوارد النحاس $+2$. الإلكترونات الثمانية المزودة بواسطة شاردتي اللانثانيوم وشاردة النحاس من قبل شوارد O^{2-} الأربعة. من حيث المبدأ، فإن حالة أكسدة النحاس يمكن أن تكون $+1$ و $+2$ و $+3$. يؤدي الاستبدال الجزئي لـ La^{3+} بـ Ba^{2+} إلى اختزال عدد الإلكترونات، التي يمكن أن تنتقل من خزان حوامل الشحنة إلى مستويات CuO_2 .

من أجل ضمان تعادل الشحنة، فإنه يتم تشكيل شاردة Cu^{3+} واحدة في مستويات CuO_2 لكل شاردة Ba^{2+} يتم إضافتها إلى طبقات LaO المضاعفة. تتصرف عيوب Cu^{3+} كما لو أنها ثقوب متحركة في حالة الناقلية العادية. بالنسبة للمركب $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ فإن أجزاء شوارد Cu^{2+} و Cu^{3+} هي $(1 - x)$ و x على الترتيب. يمكننا تحديد التكافؤ المألوف $2 + p = 2(1 - x) + 3x = 2 + x$ لذرات النحاس.

حتى الآن، لم نأخذ بعين الاعتبار أن محتوى الأكسجين قد ينحرف عن النسب الستوكيومترية المعروفة. يوجد طريقة إضافية لإدخال الثقوب وهي زيادة الأكسجين في خزانات حوامل الشحنة، مما يقلل من عدد الإلكترونات التي يمكن أن تنتقل من شوارد خزانات حوامل الشحنة إلى مستويات CuO_2 . نتيجة لذلك، فإنه يتم تقديم ثقوب إلى مستويات CuO_2 . تكون كثافة حوامل الشحنة، وبالتالي درجة الحرارة الحرجة للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ حساسة جداً لمحتوى الأكسجين الدقيق. يعتمد محتوى الأكسجين الفعلي للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ على الغلاف الجوي (أكسجين نقي، هواء، أو ضغط أكسجين جزئي لخليط Ar/O_2) ودرجة الحرارة ومعدل التبريد. عادة، لا يكون محتوى الأكسجين الدقيق في النواقل الفائقة الكوبراتية معروفاً. الشك في محتوى الأكسجين هو سبب إدخال δ في الصيغة الكيميائية.

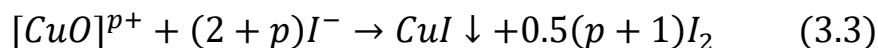
يمكن أن يتم إدخال حوامل الشحنة في مستويات CuO_2 دون الحاجة إلى إدخال ذرات شائبة وذلك إما عن طريق تبادل مواقع الشوارد وأن انحراف نسب العناصر عن النسب المثالية.

بسبب العلاقة الوثيقة بين التركيب الكيميائي وكثافة حوامل الشحنة والخصائص الفيزيائية فإن معرفة التركيب الكيميائي الدقيق وكثافة حوامل الشحنة الناتجة يكون هاماً للغاية.

من حيث المبدأ، يمكن استخدام أثر هول في تحديد تركيز ونمط حوامل الشحنة. تشير قياسات كمون هول أنه في العائلات الرئيسية للنواقل الفائقة الكوبراتية عالية درجة الحرارة تكون الثقوب هي حوامل الشحنة. يوجد أيضاً نواقل فائقة مشابهة بالالكترونات مثل $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$. يكون تكافؤ Pr هو $+3$ ، في حين أن تكافؤ Ce يساوي $+4$. استبدال Ce^{4+} بـ Pr^{3+} يؤدي إلى اشابة الكترونية في مستويات CuO_2 .

يكون محتوى الأكسجين في كل النواقل الفائقة الكوبراتية لا استوكيومترياً $nonstoichiometric$. ويمكن تحديد التكافؤ المألوف للنحاس $2 + p$ عن طريق المعايير اليودية من خلال حل عينة الكوبرايت المدروسة تحت

جو خامل في محلول حمضي مع فائض من KI . يمكن تلخيص تفاعل $[CuO]^{p+}$ وفق المعايير اليودية بالمعادلة (3.3):



بشكل عام، وجد أن درجة الحرارة الحرجة العظمى في النواقل الفائقة الكوبراتية تكون نموذجياً في المجال $2.15 - 2.20$ للتكافؤ المألوف $2 + p$. هذا يعني أن درجة الحرارة الحرجة العظمى للنواقل الفائقة الكوبراتية المدروس التي تم الوصول هي بالنسبة لتركيز حوامل من مرتبة $0.15 - 0.2$ ثقب لكل ذرة نحاس في مستويات CuO_2 .

3-4 العلاقات بين كثافة حوامل الشحنة ودرجة الحرارة الحرجة

Relations between Charge Carrier Density and Critical Temperature

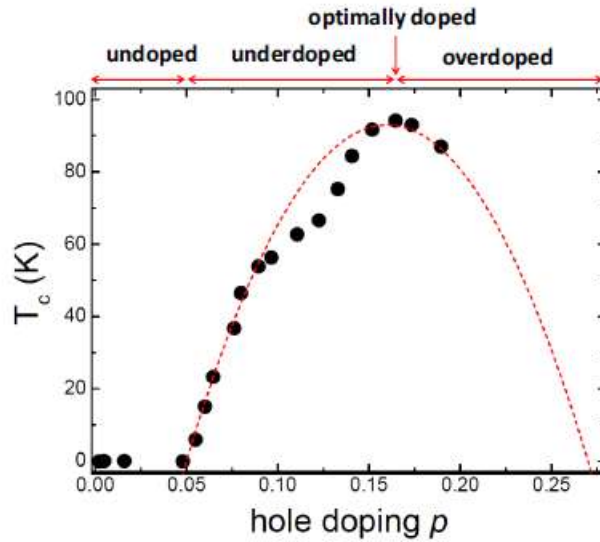
تحدث الناقلية الفائقة للنواقل الفائقة عالية درجة الحرارة في مستويات CuO_2 . ومع ذلك، فإن مساهمة خزانات حوامل الشحنة أمر بالغ الأهمية. تتأثر الخصائص الفيزيائية ودرجة حرارة التحول للحالة فائقة الناقلية T_c للمركبات الكوبراتية بشدة بتركيز حوامل الشحنة (الثقوب) في مستويات CuO_2 . ترتبط درجة الحرارة الحرجة ارتباطاً وثيقاً بالتكافؤ المألوف $2 + p$ لذرات النحاس، حيث p هو عدد حوامل الشحنة المتحركة. بالنسبة للمركبات الأم العازلة، فإن التكافؤ المألوف للنحاس هو 2 وبالتالي فإن p معدوم. على سبيل المثال، التكافؤ المألوف 2.2 يعني أن حالة الأكسدة لـ 20% من ذرات النحاس في مستويات CuO_2 تكون $+3$. يمكن أن تتحرك عيوب Cu^{3+} بحرية في مستويات CuO_2 ، وبالتالي يمكن أن تُعتبر كثقوب متحركة. تُعرف سوية إشابة الثقوب p على أنها عدد الثقوب بكل ذرة نحاس مستوية وهو البارامتر الأهم في تحديد خصائص المركبات الكوبراتية عالية درجة الحرارة. يوجد طريقتان رئيسيتان لإشابة المركبات الكوبراتية من نمط الثقوب وبالتالي تغير قيمة p ، إما عن طريق استبدال الذرات المعدنية بذرات ذات تكافؤ أعلى، أو عن طريق تغيير محتوى الأكسجين.

تبدى درجة الحرارة الحرجة للنواقل الفائقة عالية درجة الحرارة تابعة على شكل قطع مكافئ على عدد الثقوب p بكل ذرة نحاس في مستويات الناقلية. تجريبياً، وجد أن تابعة درجة الحرارة الحرجة لعدد الثقوب p يمكن وصفها جيداً بالعلاقة [73,72]:

$$T_c = T_{c,opt} \left(1 - A(p - p_{opt})^2\right) \quad (3.4)$$

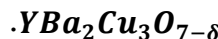
حيث T_c هي درجة الحرارة الحرجة و $T_{c,opt}$ هي القيمة المثالية (النموذجية) لـ T_c للكوبرايت المدروس و A ثابت يساوي 82.6 للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و p هو عدد الثقوب بـ CuO_2 و p_{opt} هو عدد الثقوب المؤدية إلى $T_{c,opt}$. يتم الوصول عادةً إلى القيمة العظمى لدرجة الحرارة الحرجة بالنسبة لـ p بالقرب من 0.16، وبالتالي فإن تكافؤ النحاس المألوف يكون تقريباً 2.16 \approx .

تم في الشكل (3-14) وضع علامة على المناطق المختلفة من المخطط الطوري: تظهر الناقلية الفائقة عندما تنتقل الشحنة من وحدات خزانة الشحنة إلى مستويات CuO_2 فوق سوية الاشابة الحرجة p_c . تمت ملاحظة القيمة العظمى لـ T_c بالنسبة لسوية الاشابة المثالية optimal doping level والتي بالنسبة لعدد كبير من المركبات تملك القيمة $p_{opt} = 0.16$. في المنطقة تحت الاشابة underdoped من المخطط الطوري فإن T_c تزداد مع الاشابة، بينما في منطقة الاشابة العالية overdoped فإن T_c تتناقص مع زيادة الاشابة. بالنسبة لسويات الاشابة العالية فإن الناقلية الفائقة تختفي وتظهر منطقة معدنية في المخطط الطوري ($p \geq 0.27$ ، لا تظهر في الشكل (3-9)) [74].



الشكل (3-14): تابعة الاشابة لـ T_c . يتم تعليم مناطق الاشابة المختلفة من المخطط الطوري في الأعلى. يتوافق المنحني

الأحمر مع العبارة العامة للمعادلة () بالنسبة لـ $T_{c,opt} = 93^\circ K$ و $p_{opt} = 0.16$ والنقاط هي قيم تجريبية للجملة



ينحرف التوافق الجيد بشكل عام للعبارة الواردة في المعادلة (3.4) بشكل كبير عن القيم التجريبية لـ T_c بالنسبة لـ $p \sim 0.12$ حيث تنخفض T_c وتتشكل الهضبة في تابعة p .

عند زيادة تركيز حوامل الشحنة، لا يقتصر الأمر على قيم T_c فحسب، بل يتغير أيضاً سلوك الحالة العادية بشكل كبير من العازل في المركبات الكوبراتية غير المشابة إلى المعدن في منطقة الاشابة العالية.

الفصل الرابع

تقنيات التوصيف وتحضير العينات

Characterization Techniques and Sample Preparation

1-4 تقنيات التوصيف

Characterization Techniques

1-1-4 تقنية انعراج الأشعة السينية

2-1-4 برنامج Match3! لتعريف الأطوار ومطابقتها

3-1-4 التوصيف الكهربائي

4-1-4 التحليل الحراري التفاضلي

2-4 تحضير العينات

Sample Preparation

1-2-4 المواد اللازمة لتحضير العينات

2-2-4 الأجهزة والأدوات المستخدمة في تحضير العينات

3-2-4 طرائق تحضير الأكاسيد المختلطة

4-2-4 المراحل العملية لتحضير العينات

1-4 تقنيات التوصيف *Characterization Techniques*

1-1-4 تقنية انعراج الأشعة السينية *XRD Technique*

تعد طريقة انعراج الأشعة السينية إحدى أهم التقنيات المستخدمة في توصيف المواد البلورية حيث تُمكننا من تحديد قرائن ميلر واستنتاج نمط تبلور المركب المدروس، وإيجاد أبعاد الخلية البلورية الأساسية للشبكة البلورية (ثوابت الشبكة البلورية) وأيضاً حساب حجم الخلية البلورية الأساسية، كما أنها تعطينا معلومات عن نقاوة المادة وعلى وجود شوائب وأطوار أخرى في الشبكة البلورية [76,75]

تم تحليل العينات بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-ray powder diffractometer المبيّن بالشكل (1-4) من نوع Philips-PW-1840 في قسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة البعث، الذي يعمل بمصدر من الكوبالت Co وبطول موجة لأشعة X المنعرجة $\lambda_{K\alpha} = 1.7889\text{\AA}$.



الشكل (1-4): جهاز انعراج الأشعة السينية

تمت عملية المسح بأخذ الزوايا ضمن المجال $2\theta = (20 - 85^\circ)$ وبقفزات قدرها 0.02° وزمن الخطوة هو من 2 إلى 4 ثواني يتم التحكم بها بشكل مسبق، يمكن أن نجعل زمن العدّ طويلاً من أجل الزوايا الضيقة (المجال الزاوي الضيق) وهذا يسمح بقياس موقع القمة بدقة أكبر. تم استخدام نفس المجال الزاوي في كل

عمليات المسح. أثناء عملية القياس تم وضع عينات المسحوق على ركائز مخصصة للتخلص من إشعاع الخلفية، أما عينات الأقراص تم وضعها مباشرة على حامل العينة بمحاذاة الموضع الصحيح للركيزة التي تستخدم في حالة المسحوق. بعد أخذ بيانات الانعراج (مواقع القمم وشداتها) تم رسم الشدة intensity كتابع لزاوية انعراج براغ 2θ . ثم تم حساب ثوابت الشبكة البلورية من مواقع القمم المميزة للمركب وبالتالي حساب قيمة محتوى الأكسجين.

بعد الحصول على مخططات الـ **X-ray** للمركبات المحضرة تمت مقارنتها مع أطياف المركبات الأساسية المستخدمة في عملية التحضير لنبيين مدى اكتمال التفاعل. حيث إن ظهور قمم عائدة للمركبات الأساسية يدل على عدم اكتمال التفاعل وكذلك غياب القمم التي تدل على المواد المتفاعلة الأساسية أو المواد الناتجة يدل على أن التفاعل في مرحلة وسطية لتحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة وتوقف دون أن تتم عملية التحول، وتجدر الإشارة أنه كقاعدة عامة فإن البلورات ذات أنماط التبلور الدنيا والتي أبعادها تتجاوز 10 \AA والتي لا يمكن الحصول على بلورات كبيره لها تبقى دراستها غير كاملة من ناحية التحليل البنيوي بواسطة انعراج الأشعة السينية وفي كل الأحوال فإن الدراسة البنيوية الواضحة والكاملة تتطلب الحصول على بلورة أحادية للمادة المراد دراستها وهو الأمر الذي يتطلب أجهزة تحليلية عالية الدقة كجهاز (Monocrystal) غير متوفرة حالياً في مخابرنا.

نظراً لأن المركبات المحضرة يفترض أنها تتمتع بالبنية المعينية القائمة والبنية البلورية الرباعية لجأنا إلى التأكد من النتائج التي تم الحصول عليها من مقارنة أطياف الأشعة السينية للعينات المذكورة مع المراجع الطيفية للأكاسيد الأولية الداخلة في الاصطناع ومع نتائج الدراسات المرجعية بالاعتماد على بنك المعلومات JCPDS وقاعدة البيانات COD-Inorg 2019. واعتمدنا أيضاً على سلاسل برافيه للشبكات البلورية والتي ستمكننا من حساب أبعاد الشبكة البلورية بالاعتماد على العلاقة بين المستويات البلورية d وزوايا ميلر الملحق (I).
تم حساب d (المسافة بين المستويات البلورية) من خلال قيم زوايا الانعراج بواسطة علاقة براغ [77]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

n: رتبة الانعراج، λ : طول موجة الأشعة السينية (1.7889 \AA)، θ : زاوية انعراج براغ (°).

4-1-2 برنامج Match3! لتعريف الأطوار ومطابقتها

Match3! Software to Define and Match Phases

توجد العديد من البرامج التي تعالج معطيات انعراج الأشعة السينية للمواد بطريقة برمجية منها: X'pert HighScore, Match!, FullProf.... يعدّ برنامج Match! من أفضل هذه البرامج لهذه الدراسات وذلك نظراً لسهولة استخدامه لتحليل الأطوار ومطابقتها باستخدام بيانات انعراج المادة المراد دراستها بعد تحويلها إلى مسحوق، ومقارنة مخطط الانعراج للعينة مع قواعد بيانات تحتوي على مخططات مرجعية من أجل تحديد الأطوار الموجودة بالإضافة إلى إمكانية الحصول على معلومات إضافية هامة حول العينة مثل تعدّد الأطوار والعناصر المكوّنة والكثافة بسهولة بالإضافة إلى التحليل النوعي qualitative analysis، كما يمكن أيضاً باستخدام هذا البرنامج إجراء تحليل كمي quantitative analysis باستخدام تقنية Rietveld refinement. حيث يمكن بسهولة إعداد وتشغيل تحسينات هذه التقنية من داخل البرنامج وإجراء الحسابات الفعلية تلقائياً باستخدام برنامج FullProf في خلفية البرنامج. كما يمكن بواسطة هذا البرنامج الانتقال من حالة التشغيل التلقائي إلى حالة Expert حيث يمكن بسهولة نقل البيانات (نمط الانعراج والبنى البلورية) إلى برنامج FullProf وتشغيل تحسين Rietveld يدوياً.

تم إصدار برنامج Match! من شركة CRYSTAL IMPACT وتتالت بعد ذلك إصدارات متتالية Match2! و Match3! بالإضافة إلى وجود عدّة تحديثات لكل إصدار كان آخرها التحديث v 3.8 الذي تمّ تطويره من خلال مكتبة Qt حيث تضمن هذا التحديث إضافة مجموعة أدوات ++C لتطوير التطبيقات التي تمثل منصّة تطوير تطبيقات عالمية <https://www.qt.io>. يتميز برنامج Match3! عن البرامج الأخرى بتطوّر أدواته "سيتم شرحها في الفقرة التالية" وسهولة الوصول ومعالجة البيانات حيث يمكن إجراء عملية تحسين Rietveld التلقائي بواسطة المستخدم عدّة مرات متتالية (يصل عددها إلى 10 تحسينات) متلاحقة وتخزينها واسترجاعها لاحقاً وهذا الأمر مفيداً جداً نظراً لأن هذا البرنامج يعتمد على المطابقة مع عدد هائل من البيانات المرجعية التي يزداد عددها كل يوم نتيجة التجارب العملية التي يقوم بها الباحثون في مجال اصطناع المواد البلورية الهامة تطبيقياً في كل المجالات. بالإضافة إلى إمكانية إضافة إدخالات جديدة إلى قاعدة البيانات المرجعية على الفور، دون استخدام آلية User Database Manager أو الحاجة إلى إنشاء ملفات فهرسة

جديدة في مكتبة قاعدة البيانات المرجعية كما هو الأمر في البرامج الأخرى، كما يمكن استيراد بيانات الإدخال الجديدة من ملفات cif و / أو تحريرها يدوياً.

من الميزات الهامة لبرنامج Match3! استخدامه لقاعدة البيانات COD-Inorg 2019 أو قاعدة البيانات ICDD PDF أو أي قاعدة بيانات تتضمن ملفات ذات صيغ متوافقة معه، كما يتيح إمكانية إنشاء قاعدة بيانات خاصة بالمستخدم بناء على أنماط انعراج الأشعة السينية الخاصة به والتي يمكن تحريرها يدوياً أو استيرادها من ملفات القيم المحسوبة من بيانات البنية البلورية (مثل الملفات ذات اللاحقة CIF)، أو استيرادها من قاعدة بيانات مستخدمين آخرين [80,79,78].

4-1-2-1 مبدأ عمل البرنامج *Program Working Principle*

يعتمد البرنامج في تحليل معطيات انعراج الأشعة السينية على أمرين أساسيين:

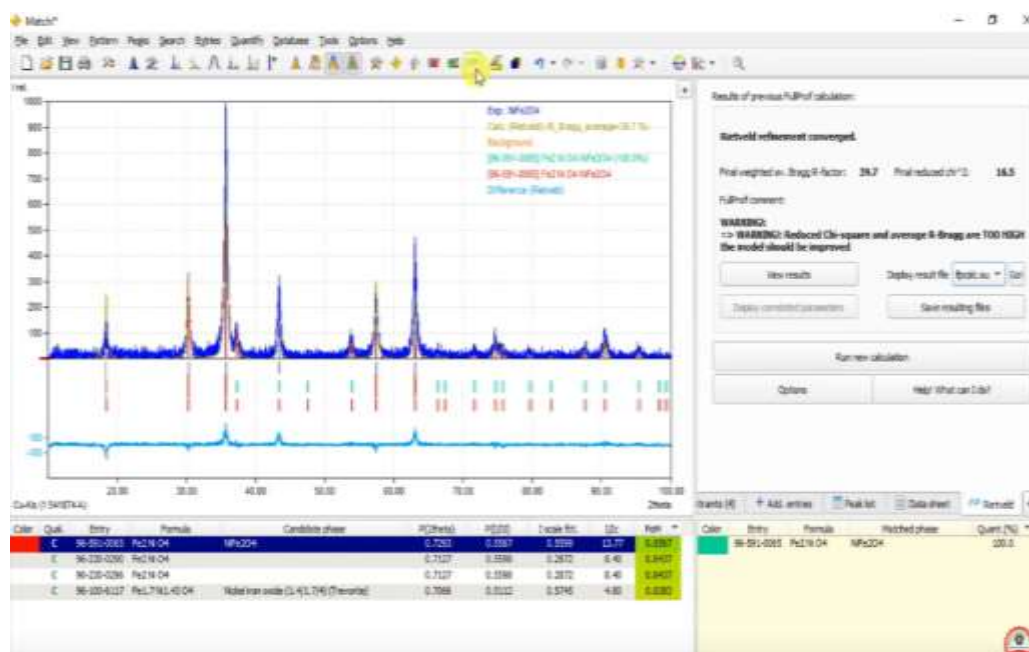
4-1-2-1 قاعدة البيانات المرجعية *Reference Database*

تأسست هذه المنظمة في عام 1941 باسم اللجنة المشتركة لمعايير انعراج المسحوق (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS). في عام 1978، تم تغيير اسم المنظمة إلى الاسم الحالي قاعدة البيانات الدولية للانعراج (International Center for Diffraction Data ICDD) لتسليط الضوء على التزام عالمي لهذا المسعى العلمي. تحتفظ قاعدة البيانات الدولية للانعراج (ICDD) بقاعدة بيانات مخططات انعراج المساحيق (JCPDS). تتضمن ملفات انعراج المسحوق المسافات الفاصلة بين المستويات البلورية المتعلقة بزوايا الانعراج والشذات النسبية لقيم الانعراج الملاحظة، بالإضافة إلى التصنيفات البلورية وثوابت الشبكة وأيضاً مجموعة التناظر الفراغية وكثافة المادة واسم الباحث الذي قام بدراساتها وطول موجة الأشعة ونوع المصدر. يستخدم برنامج Match! قاعدة البيانات المرجعية عند إجراء المطابقة وعند طلب أمر التحسين بطريقة Rietveld.

4-1-2-2 تحسين ريتفيلد *Rietveld Refinement*

في طريقة ريتفيلد يتم حساب مخطط انعراج الأشعة السينية على المسحوق من البيانات البنيوية، حيث تتم مقارنة المخطط المحسوب (calculated pattern) وتطبيقه على المخطط التجريبي (experimental)

(pattern) ثمّ تحسينه (Refinement). يوضّح الشكل (4-2) عملية تحسين ريتفيلد حيث نلاحظ تقارب الطيف المحسوب من الطيف التجريبي بشكل كبير، يعود ذلك إلى كون عملية التحسين تقلل من مجموع الاختلافات المرجّحة بين الشدّات الملاحظة والمحسوبة لكل خطوة في مخطط انعراج المسحوق [82,81].



الشكل (4-2): تحسين ريتفيلد في برنامج Match3!

عند تشغيل تحسين Rietveld يقوم برنامج Match3! بإرسال بيانات الانعراج إلى برنامج Fullprof الذي يعمل في خلفية البرنامج وسيقوم عندها Fullprof بالعديد من الحسابات التي يمكن الرجوع إليها في التقرير النهائي. هذه الحسابات تؤدي بالإضافة لما سبق إلى تحديد النسب الكمية للأطوار المرشّحة في العيّنة بشكل أدقّ عما كانت عليه في بداية تشغيل البرنامج. يمكن استخدام تحسينات Rietveld لعدّة مرات متتالية (تصل إلى 10 مرات) للحصول على أفضل نتائج محسوبة للطيف التجريبي.

لتحسين أفضل يمكن ضبط العديد من المعاملات كثوابت وحدة الخلية البلورية ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) والمواقع الذرية وانشغال المواقع الذرية، والتوجّه المفضّل وتمائل المناحي أو لاتماثله وتصحيح مبدأ قياس الزاوية 2θ . يمكن إدخال هذه المعاملات يدوياً، ولكن في برنامج Match3! يوجد ملفات نصيّة تدعى (CIF file) تضمّ كل هذه المعطيات لكل مركّب. هذه الملفات يمكن العثور عليها في كل قواعد البيانات التي يمكن استخدامها في

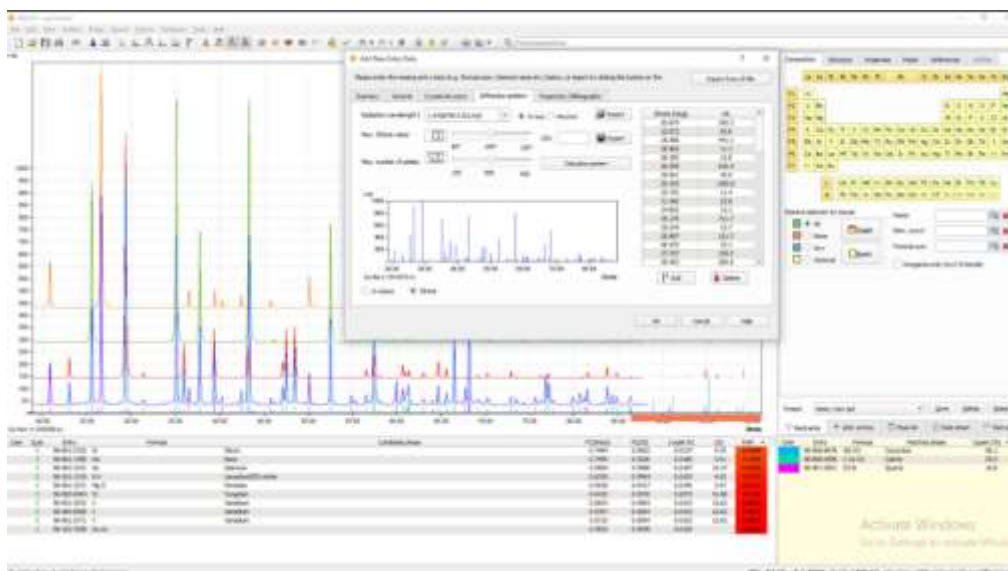
هذا البرنامج. يوفر برنامج Match3 إمكانية عمل تحسين Rietveld بشكل تلقائي عند العمل على البرنامج بمستوى مبتدئ دون الحاجة إلى ضبط المعاملات المذكورة.

4-1-2-2 ميزات البرنامج Program Features

- التنعيم (التحسين) باستخدام تقنية Rietveld و Le Bail من خلال برنامج FullProf حيث يوفر برنامج Match! طريقة سهلة لاستخدام تحسين Rietveld ويمكن بسهولة نقل بيانات الانعراج (مخططات الانعراج والبنى البلورية) إلى برنامج FullProf وتشغيل تقنية تحسين Rietveld.
- يمكن Match! من تحليل مخططات الانعراج باستخدام طريقة التحليل المعروفة باسم Le Bail الخاصة بتحسين الأطوار التي لا تتوفر فيها إحداثيات ذرية، أو من أجل الحصول على قرائن ميلر (*hkl*) للبنية البلورية المدروسة.
- الفهرسة (تحديد وحدة الخلية) باستخدام برنامجي Treor أو Dicvol: تعد الفهرسة خطوة أساسية في تحديد البنية البلورية من بيانات انعراج المادة بعد تحويلها إلى المسحوق، حيث يمكن ذلك في برنامج Match3! باستخدام حزمة برامج "Endeavour". إن معرفة وحدة الخلية يمكن أن يكون أمراً مفيداً جداً أيضاً في تحليل الطور النوعي، حيث أنه يمكن استخدام بارامترات الخلية كقيود (restraints).
- من أهم ميزات Match! إمكانية تشغيله على أنظمة التشغيل المختلفة Mac و Linux و Windows حيث يمكن استخدام ملفات المستندات التي تم إنشاؤها باستخدام Match! في أي نظام تشغيل واستخدامها على أي نظام تشغيل آخر.
- عرض ومقارنة مخططات الانعراج المتعددة حيث يمكن برنامج Match! من استيراد أنماط تجريبية إضافية وعرضها فوق بعضها البعض، بحيث يمكن مقارنتها بالنمط التجريبي الرئيسي.
- عرض فوري للأطوار أو الإدخالات المحددة حيث عند معرفتنا بوجود طور معين في العينة، أو نرغب في التحقق من كيفية مقارنة بعض المركبات بنمط الانعراج التجريبي فإن هذا الإجراء سهل للغاية من خلال برنامج Match! بنسخته الأخيرة version 3.8 والتي تم استخدامها في هذا البحث Match3!.
- إمكانية الاستخدام الفوري للمعلومات الإضافية حيث يمكن تطبيق معلومات إضافية حول العينة مثل العناصر التي قد تكون موجودة أو العناصر التي يجب أن تكون غير موجودة، والكثافة وما إلى ذلك.

- حفظ معايير الاختيار: بمجرد إدخال مجموعة من المعايير (مثل العناصر والكثافة وما إلى ذلك) والتي تتناسب المتطلبات على أفضل وجه، يمكنك حفظها باستخدام اسم مناسب واستعادتها لاحقاً.
- التعامل المرن مع الخلفية: يمكن إدخال أو تغيير أو حذف نقاط التحكم (control point) في منحنى الخلفية المحسوب تلقائياً وذلك من أجل تحديد الخلفية بدقة فيما يتعلق بالبيانات الأولية.
- تحسين عملية التكبير: يضيف برنامج Match! إمكانية التكبير على محور الشدة وليس فقط على محور 2θ كما في البرامج الأخرى.
- تقدير الحجم البلوري: بمجرد تحقيق توافق جيد لبيانات القمم مع البيانات التجريبية يمكننا برنامج Match! من حساب قيم حجم البلورات بناءً على قيم FWHM للقمم، باستخدام صيغة ديبي-شيرر.
- الإدخال اليدوي: عندما تتوافق إدخالات قائمة المطابقة عادةً مع الإدخالات في قاعدة البيانات المرجعية الموجودة، فمن الممكن أيضاً إضافة ما يسمى "الإدخالات اليدوية" (أو الأطوار) مباشرةً من نقطة الصفر، على سبيل المثال يمكن استيراد بيانات بنية بلورية أو إدخالها يدوياً. حتى أنه من الممكن إدخال جزء من مجموعة بيانات البنية البلورية فقط عندها يمكن يدوياً إدخال البيانات المعلومه لجعل عملية المطابقة أسرع.
- يتيح البرنامج القيام بتحليلات سريعة أحادية ومتعددة الطور من بيانات انعراج المسحوق.
- إمكانية التحليل النوعي والكمي باستخدام طرائق مختلفة (RIR، Toraya، Rietveld، DOC، المعيار الداخلي).
- استخدام مخططات مرجعية محسوبة من قاعدة البيانات المرجعية COD، أو قاعدة البيانات الدولية ICDD PDF، أو الإصدار القديم منها ICSD في تحليل الطور. بالإضافة إلى أنه يمكن استخدام بيانات الانعراج التي تم الحصول عليها تجريبياً من قبل المستخدم (المخططات المحسوبة من بيانات البنى البلورية (ملفات CIF) في ذلك.
- القيام بإجراء حسابات تحسينات Rietveld، على سبيل المثال للتحليل الكمي، باستخدام برنامج FullProf في الخلفية.
- يتيح البرنامج إمكانية لإنشاء قواعد بيانات لمخططات انعراج الأشعة السينية وانعراج النيوترونات كما في ملفات الـ CIF.

- من ميزات البرنامج المستخدم في هذه الدراسة أيضاً التعامل المرن مع قواعد البيانات المرجعية (بما في ذلك قواعد بيانات المستخدم)؛ حيث يمكن التبديل بسهولة بين قواعد البيانات المرجعية المختلفة دون الحاجة إلى إجراء فهرسة قاعدة بيانات جديدة.
 - إمكانية عرض قرائن ميلر (hkl) في مخططات الانعراج وعرض بيانات مخططات الانعراج المرجعية المدخلة عند المطابقة.
 - يقوم البرنامج بإجراء معالجة متكاملة تماماً لبيانات الانعراج التي تم الحصول عليها تجريبياً مع البيانات المرجعية التي تم اختيارها للمطابقة.
 - التحليل شبه الكمي (طريقة نسبة الشدة المرجعية).
 - يعرض البرنامج مقارنة رسومية وجدولية مريحة لبيانات القمة ونماذج المرشحات المقترحة بعد المطابقة.
 - كما يتيح البرنامج إمكانية البحث التلقائي عن الأطوار المتبقية مع الأخذ بعين الاعتبار الأطوار المعروفة.
 - القيام بالمعالجة التلقائية للبيانات الخام مثل طرح الأطوال الموجية- α_2 ، طرح طيف الخلفية، البحث عن قمم، مواءمة الطيف، تصحيح الأخطاء.
 - يعمل البرنامج على زيادة التحسين التلقائي لحساسية البحث عن القمم.
 - إمكانية مواءمة كل/أو عدد محدد من بارامترات القمم مع بيانات الملف التجريبي.
 - التحويل التلقائي لقيمة d أثناء عملية البحث عن المطابقة (اختياري).
 - من المميزات الهامة جداً لهذا البرنامج الحصول على تقارير قابلة للتحويل وإخراجها بصيغ مختلفة مثل (HTML, PDF or text file)
 - إمكانية عرض البنى البلورية في **Diamond** (متوفر فقط في إصدار Match! الخاص بنظام Windows للتشغيل).
 - يدعم البرنامج صيغ الملفات ذات اللواحق التالية: (*.rd, *.udf)، (*.dat, *.rfl)، (*.raw)، (*.mdi) وصيغ أخرى....
- نظراً لهذه الميزات الهامة التي يقدمها Match3! فقد كان استخدامه في دراستنا مفيد جداً. يبين الشكل (3-4) واجهة المستخدم في عملية المطابقة.



الشكل (3-4): واجهة المستخدم لبرنامج Match3!.

3-2-1-4 كيفية استخدام برنامج Match3! How it Works!

في البداية يتم أخذ بيانات الانعراج من جهاز الأشعة السينية على شكل ملفات بصيغة RD وفتحها من خلال البرنامج على جهاز الكمبيوتر، يظهر الطيف في واجهة البرنامج الرئيسية كطيف تجريبي Experimental pattern ولن يكون هناك أي معلومات أو نتائج مقدّمة حوله في التقرير الذي سيقدمه البرنامج بعد إنهاء عملية المعالجة والمطابقة.

1-3-2-1-4 المعالجة الأولية لبيانات انعراج الأشعة السينية

Initial Processing of X-ray Diffraction Data

قبل البدء بعملية المطابقة لابدّ من القيام بعدّة خطوات قد تكون ضرورية في قراءة ومعالجة مخططات انعراج الأشعة السينية. أهم هذه الخطوات هي تحويل طول الموجة في البرنامج بما يتوافق مع المصدر المستخدم في جهاز انعراج الأشعة السينية المستخدم في القياس، علماً أنّ الأطياف المسحوبة للمساحيق المحضّرة في هذا البحث تمّ الحصول عليها من جهاز انعراج الأشعة السينية في كلية العلوم – جامعة البعث والذي يعمل على مصعد مصنوع من معدن الكوبالت Co ويمتلك طول موجة $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$. سيقوم البرنامج عندها بإعادة حساب قيم d تلقائياً مع الحفاظ على مواقع القيم 2θ . في الخطوة التالية يجب معالجة طيف انعراج الأشعة

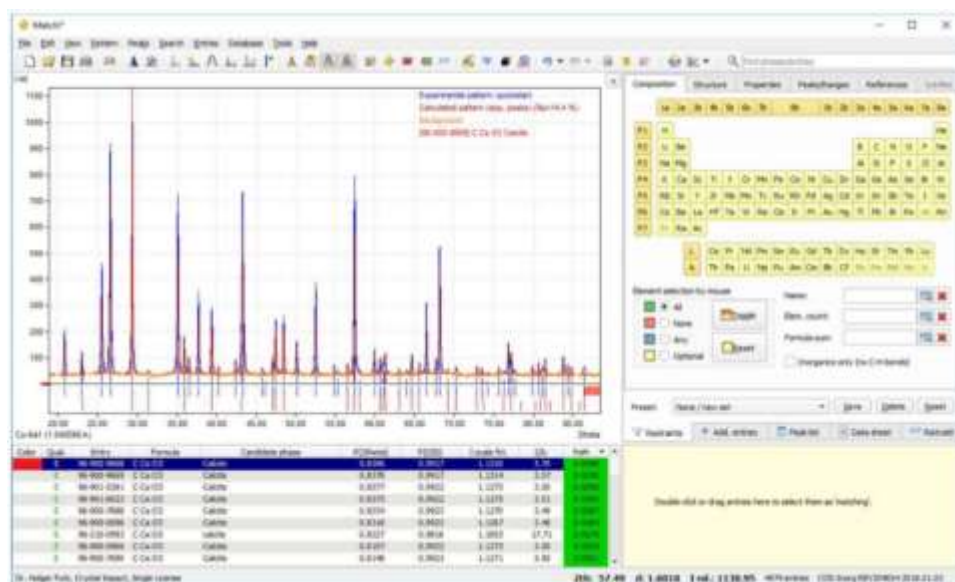
السينية التجريبي من خلال عدّة أوامر مثل طرح طيف الخلفية Background subtract - مواءمة الطيف profile fitting - تحديد القمم peak search.

بعد الانتهاء من عملية المعالجة سنجد أن الطيف التجريبي ترافق بالظهور في منطقة الرسم مع طيف مرجعي جديد مطابق له بشكل كبير الشكل (3-4). نسمي الطيف الجديد هذا بالطيف المحسوب calculated pattern.

تضمن عمليات المعالجة أو البعض منها في بعض الأحيان الحصول على نتائج أكثر دقة في عملية المطابقة وذلك لكونها تحقق تطابق كبير بين الطيف التجريبي المحسوب مع البيانات الأولية المأخوذة من جهاز انعراج الأشعة السينية.

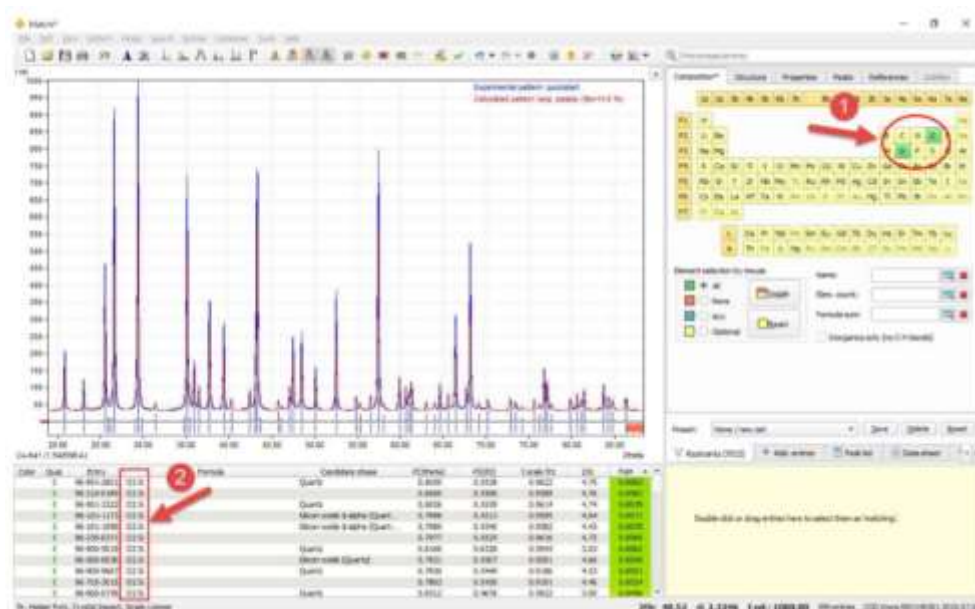
4-1-2-3-2 بحث - مطابقة Match-search

تتم عملية المطابقة بأخذ خيار Match بعد وضع الإدخالات المناسبة في خيارات الإدخال إذا كان ذلك ضرورياً. ستُظهر عملية المطابقة عدد من المرشحات الممكنة يوضح الشكل (4-4) عملية المطابقة حيث تُظهر الناحية السفلية اليسارية المرشحات المقترحة مع قيم FOM لكل منها مرتبة من الأعلى FOM إلى الأقل وبلون أخضر في حال توافقها مع الطيف التجريبي.



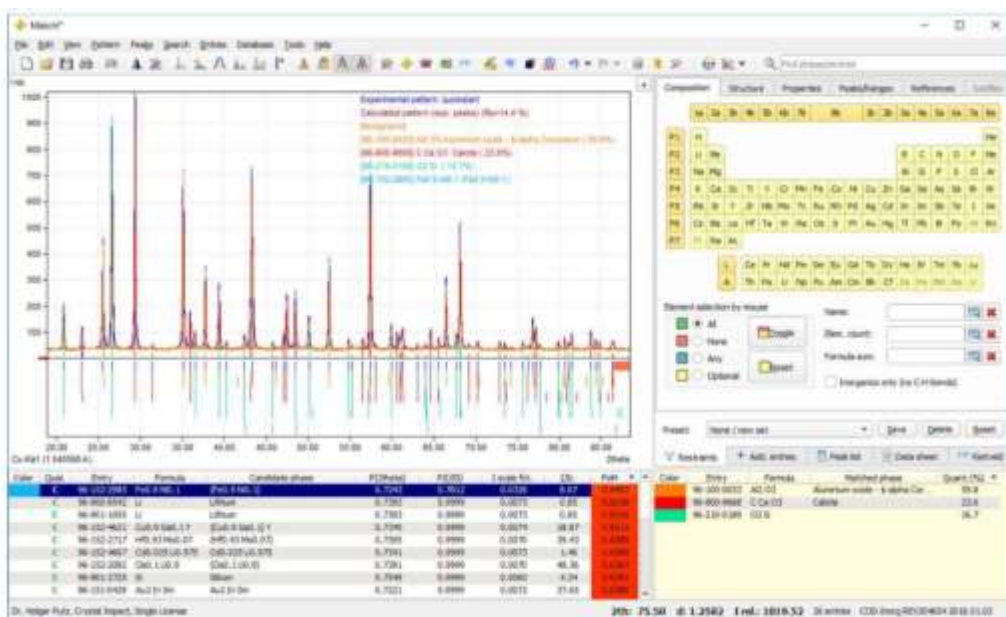
الشكل (4-4): تشغيل آلية المطابقة في برنامج Match3! والمرشحات المقترحة للمطابقة.

في بعض الحالات لا يستطيع برنامج Match3! بشكل تلقائي تحديد الأطوار الموجودة في عينة المسحوق لذلك يكون من الضروري ضبط بعض المعاملات في جزء الإدخالات للحصول على نتائج مطابقة أفضل. يظهر الشكل (4-5) نتائج المطابقة عند القيام بإدخالات مناسبة لعينة المسحوق.



الشكل (4-5): تشغيل آلية المطابقة في برنامج Match3! مع وجود بعض الإدخالات التي تشكل قيود لعملية المطابقة. يتم اختيار المرشح المناسب ذو قيمة FOM الأعلى بسحبه إلى الناحية السفلية اليمينية وعندها سيقوم البرنامج بمطابقة الطيف المرشح مع الطيف التجريبي ويحدد نسبة وجوده في العينة. نستمر في اختبار المرشحات المقترحة للبحث عن المطابقة الأفضل لباقي المرشحات حتى تصبح قيمة FOM منخفضة وقم المرشح لانتطابق مع القمم المحسوبة للطيف التجريبي ونلاحظ عندها أن المرشح يظهر بلون أحمر برتقالي.

يبين الشكل (4-6) انتهاء عملية المطابقة والحصول على المرشحات الأفضل تطابقاً في الناحية السفلية اليمينية من واجهة البرنامج.



الشكل (4-6): اختيار المرشحات بعد القيام بعملية المطابقة وظهور باقي المرشحات المنخفضة FOM بلون أحمر برتقالي.

بعد إكمال عملية المطابقة يمكن الحصول على التقرير النهائي الذي يتضمن كل النتائج المطلوبة بالإضافة إلى بيانات البطاقات المرجعية للأطوار التي تمت عملية المطابقة معها. يبين الشكل (4-7) انتهاء عملية المطابقة والحصول على التقرير النهائي للعمل.



الشكل (4-7): التقرير النهائي من برنامج Match! بعد اكتمال عملية المطابقة.

3-1-4 التوصيف الكهربائي *Electrical Characterization*

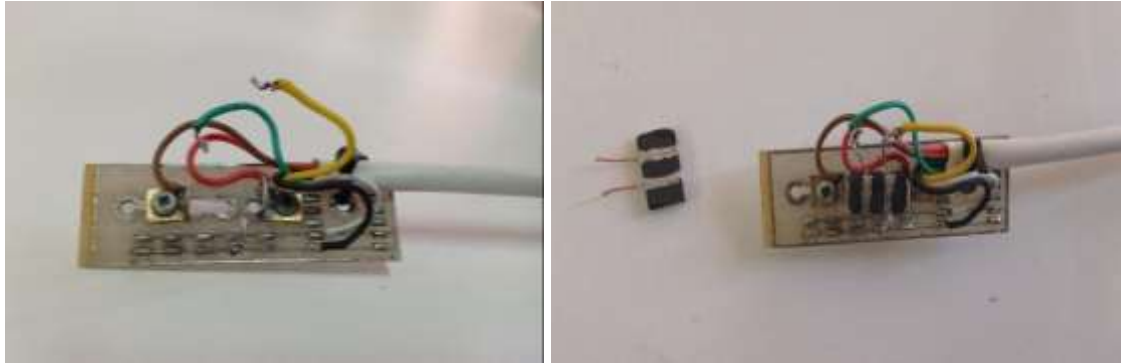
تم التوصيف الكهربائي للعينات المحضّرة من خلال جهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة. تم تصميم جهاز لقياس المقاومة الكهربائية للمواد الصلبة في درجات الحرارة المنخفضة (درجة حرارة الآزوت السائل) في كلية العلوم - قسم الفيزياء. يتألف الجهاز من ثلاث أقسام رئيسية:

- القسم الأول دائرة القياس التي يتم غمسها في الآزوت السائل وهي عبارة عن لوح الألياف الزجاجية

Fiber glass مطلي بطبقة من النحاس يحمل عدّة أجزاء:

1. حامل العينة القابل للتغيير (تكبير-تصغير) حسب قياس العينة.
2. حساس حراري من نوع NTC (بلاتين-إيريديوم) الاسم التجاري له Pt100 مقاومته $R_0 = 100\Omega$ عند الدرجة 0°C ويتحسّس ضمن المجال الحراري $(-200 \rightarrow 800)^\circ\text{C}$.
3. أسلاك نحاسية للتوصيل.

يوضّح الشكل (4-8) دائرة القياس في جهاز المقاومة الكهربائية عند درجات الحرارة المنخفضة والعناصر الأساسية المحمولة عليه.



الشكل (4-8): رأس القياس ومكوناته في جهاز قياس المقاومة الكهربائية

تمّ وضع الحساس الحراري ملاصق للعينة. يتمّ إمرار تيار كهربائي من منبع تيار ثابت 150 mA خلال العينة ويتمّ قياس هبوط الكمون على طرفي العينة مباشرة عند نقطتين مختلفتين بطريقة حذف مقاومة أسلاك التغذية (الطريقة رباعية الأسلاك) من سطح العينة بدقة قياس $3.9\mu\text{V}$.

- القسم الثاني دارة المعالجة والحسابات وإظهار النتائج وتتألف من:

1- معالج من نوع AT-Mega16 من شركة ATMEL

2- دارة معالجة إشارة من نوع ADS1115 من شركة Texas instrument تمت قراءتها بلغة البرمجة

Bascom-Avr من شركة Mcselec.com بواسطة بروتوكول الاتصال I2C تتصف دارة المعالجة

التكاملية IC فيها ب:

- ❖ صغيرة الحجم بأبعاد ميكروية
- ❖ عالية الدقة حيث يمكن تقسيم التوتر المرجعي المستخدم فيها إلى 16 Bit.
- ❖ نظام الإدخال والإخراج من النوع I²C protocol أو مايسمى أحياناً (TWI).
- ❖ مقارن قابل للبرمجة.
- ❖ الجهد المرجعي للدارة تعمل على عدّة جهود مرجعية $\pm 256 \text{ mV} \rightarrow \pm 6.144 \text{ V}$.
- ❖ دقة القياس من رتبة الميكروفولط وبالتحديد $(3.9 \mu\text{V})$.
- ❖ سرعة قياس الدارة 128 SPS.

يوضّح الشكل (4-9) دارة معالجة الإشارة المستخدمة في تصميم جهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة.



الشكل (4-9): دارة معالجة الإشارة ADS1115.

- القسم الثالث شاشة مبرمجة من شركة Nextion أبعادها 6cm, 4.5cm يتم من خلالها إخراج النتائج الرقمية ومنحنيات تعبر عن تغيرات كل من المقاومة ودرجة الحرارة خلال زمن القياس.

• ملحقات الدارة

- ❖ وعاء من البلاستيك أو الفلين لاحتواء الآزوت السائل عند سكبهِ على العينة. يحدّ وجود الوعاء ضرورياً لثبتيّ دارة القياس فيه دون تحريك لجعل القيم المقاسة أكثر ثباتاً و لتقليل حدوث الخطأ.
- ❖ أوعية مخصّصة لحفظ الآزوت السائل ويفضّل أن تكون أوعية ذات سعة كبيرة حوالي 20L لأن مثل هذه السعات تؤمن حفظ للأزوت السائل لفترة أطول "أسبوعين تقريباً" نظراً لكون الآزوت السائل قابل للتبخّر السريع عند ملامسته للسطوح الخارجية التي تكون حرارتها من درجة حرارة الغرفة. يمكن حفظ الآزوت في قوارير صغيرة لسهولة النقل ولكن لسوء الحظ ذلك سيجعل زمن تبخر الآزوت أقل بكثير "يوم واحد فقط". وأخيراً يجب التنويه إلى ضرورة عدم إغلاق العبوات الحافظة للأزوت بشكل محكم لأن الأبخرة الناتجة عنه قد تولّد ضغطاً عالياً مما قد يؤدي إلى الانفجار.

يوضح الشكل (4-10) الشكل النهائي لجهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة مع ملحقاته.



الشكل(4-10): جهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة.

تمّ قياس درجة حرارة العينة من خلال قياس فرق الكمون على طرفي الحساس الحراري وتحويل إشارة الكمون إلى حرارة من خلال حل معادلة الحساس الحراري ضمن المجال الحراري $^{\circ}\text{C} (800 \rightarrow -200)$. يوضّح

الملحق (II) الخط البياني والمعادلات الخاصة بالحساس الحراري Pt100، وجدول يعطي بعض قيم المقاومة بوحدة الـ (Ohms) ودرجات الحرارة المقابلة لها بالدرجة المئوية ($^{\circ}\text{C}$).

صُممت اللوحة الخارجية (الدائرة الخارجية) مع أسلاك القياس بطريقة لا تدخل فيها مقاومة الأسلاك مهما تغيّرت قيمتها أو أطوالها .

4-1-4 التحليل الحراري التفاضلي Differential Thermal Analysis DTA

تعتبر طريقة التحليل الحراري التفاضلي DTA إحدى طرائق التحليل الفيزيائي والتي يكون فيها أحد الخصائص الفيزيائية تابع لدرجة الحرارة وتختلف عن طريقة Thermogravimetry (TG) التي يتم فيها قياس تغير كتلة المادة و الحرارة. تعتمد هذه الطريقة على قياس الفرق في درجة الحرارة بين المادة المدروسة ومادة عيارية (Standard) عندما يسخنان بنفس الوقت أو يبردان بنفس الوقت. فعند تغير درجة الحرارة في العينة يمكن أن تظهر عملية ما تتغير فيها الانتالبية مثل الانصهار، إعادة التبلور، التبخر، إزالة الماء، التحلل، التفكك أو الأكسدة والإرجاع فهذه التحولات تترافق مع إصدار أو امتصاص حرارة وبفضل ذلك فإن درجة حرارة العينة ودرجة حرارة المادة المرجعية تبدآن بالاختلاف [83].

إن مقدار ارتفاع القمة يرتبط بحرارة التحول الكيميائي، أما حدة القمة (القمة حادة أم عريضة) فتعتمد على طبيعة التحول الطوري أو التفاعل الكيميائي. حيث نلاحظ دائماً أن التحول الطوري من شكل بلوري الى آخر يظهر على شكل قمة حادة لأن التحول الطوري يحدث عند درجة حرارة محددة ومميزة. أما التفاعل الكيميائي يظهر على شكل قمة عريضة لأنه يبدأ عند درجة حرارة ما وينتهي بهبوط مع اتساع القمة للدلالة على أن هناك ما تبقى من المادة لم يتفاعل. وبهذا فإن حدة القمة هي دليل على أن التفاعل الكيميائي سريع أم بطيء (سريع - حادة) أما (بطيء - عريضة)، بالإضافة لذلك يمكن لحدّة القمة أن تدل على نقاوة المادة الخاضعة للتحليل.

يبين الشكل (4-11) جهاز التحليل الحراري التفاضلي وهو من نوع Shimadzu. تم برمجة الجهاز للعمل وفق الشروط الآتية في مجال درجات الحرارة ($0 \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}$) وسرعة التسخين بمعدل $30^{\circ}\text{C} / \text{min}$ في جوّ من غاز النيتروجين N_2 (غاز غير قابل للاشتعال وخامل ويزيد من سرعة التفاعل الكيميائي) وبمعدل تدفق

مقداره 50 ml/min وباستخدام مسحوق الألومينا $\alpha - Al_2O_3$ كمادة مرجعية عند إجراء القياس. تم أخذ كمية مقدارها 4mg لكل عينة من العينات الصلبة المدروسة.



الشكل (4-11) جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA.

إن دراسة السلوك الحراري للعينات باستخدام جهاز DTA يعرض التأثيرات الحرارية الماصة (Endothermal) أو الناشئة للحرارة (Exothermal) للمادة من خلال تدفق حرارة التسخين بين العينة والمادة المرجعية [86,85,84]. تعبر هذه التدفقات الحرارية عن التغيرات الفيزيائية والكيميائية لهذه العينة، حيث أن المادة المرجعية تعتبر مادة خاملة (inert reference material) في نفس الشروط التي تخضع لها العينة المدروسة.

12-4 تحضير العينات Sample Preparation

1-2-4 المواد اللازمة لتحضير العينات Used Materials for the Synthesis

تم في هذا البحث تحضير عينات الـ $YBCO(123)$ وعينات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ باستبدال الكوبالت بالنحاس وعينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ انطلاقاً من المركبات وأكاسيد المعادن الآتية:

- أكسيد الإتريوم Y_2O_3 99.9% Sigma-Aldrich
- كربونات الباريوم $BaCO_3$ 99.5% Titan Biotech
- أكسيد النحاس CuO 99.3% Surchem Products. Ltd
- أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 99.9 % M/s Avonchem Uk
- أكسيد الكوبالت Co_3O_4 99.9% Sigma-Aldrich

تم استخدام مواد عالية النقاوة خاصّة بالتحليل الكيميائي وهذه النقاوة ضرورية كون النسب المأخوذة من الأكاسيد دقيقة، إذ أن قلة النقاوة تؤثر على نوعية المركبات الناتجة عن الاصطناع.

وأخيراً تم استخدام مواد مساعدة في عمليتي الاصطناع وتحضير العينات للقياس حيث تم استخدام أسيتون عالي النقاوة extra pure 99.0% من شركة Eroulab كعامل مساعد في عملية الخلط الميكانيكي وتحقيق التجانس بين المواد الأولية وتم استخدام معجون الفضة من شركة Electron Microscopy Sciences لإلصاق الأقطاب النحاسية على سطح العينة.

2-2-4 الأجهزة والأدوات المستخدمة في تحضير العينات

Devices and Tools Used in Preparation of Samples

- 1- ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr.
- 2- أدوات زجاجية متنوعة (زجاجات ساعة - بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة حتى $1200^\circ C$).
- 3- هاون عقيق لطحن العينات (Agate Mortar).
- 4- مجفف للعينات من شركة memmert.

- 5- مكبس هيدروليكي لكبس العينات بضغط يصل إلى 20 ton.cm^{-2} .
- 6- قوالب معدنية متعدّدة الأشكال لتشكيل العينات.
- 7- فرن لتلدين العينات من شركة (Carbolite) يصل مداه لـ 1100°C .
- 8- أدوات مساعدة لتشكيل العينات وتحضيرها للقياس (مناشر معدنية- أسلاك نحاسية).
- 9- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffraction من طراز Philips-PW-1840 العامل على مصعد من الكوبالت $\text{Co-K}\alpha$ بطول موجة $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$.
- 10- جهاز التحليل الحراري التفاضلي لدراسة السلوك الحراري للعينات DTA من نوع Chimadzu.
- 11- جهاز تمّ تصميمه بشكل مخصص لقياس المقاومة الكهربائية بدرجات الحرارة المنخفضة.

4-2-3 طرائق تحضير الأكاسيد المختلطة *Preparation Methods of The Mixed oxides*

لقد أولى العلماء الاهتمام الأكبر بطريقة تحضير العينات التي تحمل خصائص مميزة للحصول على مواد جديدة تلبي الحاجات التقنية. عند تحضير المواد الصلبة يتم أخذ نسب ستيكومترية (كميات متكافئة) من المواد الأولية بصورتها النقية لضمان اكتمال التفاعل والحصول على طور واحد للمادة الجديدة نقية بدون وجود أطوار أخرى للشوائب أو للمواد الأولية [43].

كل هذا دفع العلماء إلى ابتكار طرائق جديدة لاصطناع مثل هذه المركبات تسمح بالحصول على مواد مع درجة نقاوة عالية وتجانس أكبر وتتفاوت هذه الطرائق من حيث الأهمية والكلفة ومنها الفيزيائية والكيميائية، نذكر من هذه الطرائق:

4-2-3-1 الطريقة تفاعلات الاحتراق *Combustion reaction* حيث تعد هذه الطريقة من الطرائق

السريعة في التحضير، ومن ميزاتنا انخفاض كل من درجة الحرارة وزمن الاصطناع، كما أن هذه الطريقة لا تحتاج إلى تقنيات عالية في عملية تحضير العينات قبل التلدين أو عملية خلط معينة أو ترسيب، مع إمكانية التحكم بخصائص المركب المحضر بتغير كل من الزمن أو درجة الحرارة أو تغير الأملاح المستخدمة في الاصطناع مع الإشارة إلى عدم الحصول على طور واحد. إلا أنه من مساوئ هذه الطريقة هو الانفجار الحاصل والذي يتطلب مرمدة مجهزة لذلك [87].

لذا استخدم العلماء الطرائق الكيميائية الرطبة (wet-chemical)، التي تسمح بالتحكم بحجم الحبيبات الناتجة لإعداد جمل متجانسة مع مساحة سطحية واسعة، حيث يتم ترسيب الأكاسيد ضمن الجمل السائلة ومن هذه الطرائق:

4-2-3-2 طريقة تجفيف-تجميد Freeze Drying Method من الطرائق الكيميائية الرطبة التي بإمكاننا الحصول على مسحوق المادّة من خلال محلولها، فهي عملية تجفيف يكون عملها من خلال تجميد محلول المواد الأولية، ثمّ بعد عملية التجميد يتم اختزال الضغط المحيط بالمادّة لكي يسهل للماء المتجمّد في المادّة بالتحوّل مباشرة إلى الحالة الغازية أي حدوث عملية التسامي Sublimate، وبذلك سوف يتم الحصول على المادة الصلبة المطلوبة، ومن مزايا هذه الطريقة أنّ الحجم الحبيبي للمسحوق يكون أقلّ من (20 nm)، ولكنها طريقة ذات كلفة عالية جداً وتحتاج إلى مدّة زمنية طويلة كذلك فإنّها تحتاج إلى كميات كبيرة من المواد الأولية لكي تكتمل عملية التجفيف [90,89,88].

4-3-2-3 طريقة الـ Sol-gel من الطرائق الكيميائية الرطبة، تتضمن عدة مراحل تشمل حلمهة أملاح المعادن المستخدمة (تشكيل الـ Sol) وتكثيف المركبات المحلمهة (تشكيل الـ Gel) ونمو الجل و التجفيف و الحرق [91]. لا يقتصر استعمال هذه الطريقة لتحضير المركّبات السيراميكية فقط، بل تستعمل أيضاً في تحضير المواد البيولوجية (Bio materials) والمواد العضوية (Organic materials)، في هذه الطريقة يتم إعداد المحلول الغروي (Sol) والذي هو عبارة عن شبكة متكاملة للمواد الأولية في داخل المحلول كما أنّه يعدّ الطور الابتدائي لتشكّل المادّة الهلامية (Gel). إنّ المواد الأولية المطلوبة للتحضير بطريقة السول-جل هي النترات (Nitrates)، أو الكلوريدات (Chlorides)، أو الأسيتات (Acetates)، أو الألكوكسيدات (Alkoxides)، التي تخضع لتفاعلات التفكّك الكيميائي (Hydrolysis) وكذلك التكثيف المتعدد (Poly condensation). من مزايا هذه الطريقة أنّه يمكن من خلالها الحصول على بلورات متجانسة تماماً و يعزى هذا التجانس إلى مرحلة نمو الجل، بالإضافة إلى إمكانية التحضير عند درجات حرارة منخفضة، والحصول على مسحوق ذو حجم نانوي يصل إلى مايقارب (40nm) أو أقلّ لذا تستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة (Thin films) أو المساحيق (Powder). نذكر من مساوئ هذه الطريقة أنّ المسحوق الناتج يكون في البداية على شكل تكتّلات (agglomeration) لذا يتطلّب عملية طحن بشكل جيّد قبل تلدينه للحصول على الطور المطلوب [93,76,92].

4-3-2-4 طريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي Sol-gel auto combustion method

وهي إحدى طرائق السول جل، وتعدّ من الطرائق الواسعة الاستخدام والمفيدة في تحضير المواد أحادية التبلور monocystal وكذلك المواد متعدّدة التبلور polycrystal. أساس عمل هذه الطريقة هي تفاعلات الأكسدة والإرجاع (Redox reaction) بين العوامل المؤكسدة (Oxidant agents) والوقود (fuel) في المحلول والذي هو عبارة عن وسط مائي (aqueous media) يحتوي على النترات (nitrate) المائية أو اللامائية للمواد الأولية فضلاً عن وجود الوقود والعناصر المرتبطة بالمعادن (Chelating agent)، إذ أنّ النترات تمثّل عامل الأكسدة الذي بدوره يساعد البيئة أو المحيط لاحتراق الوقود، وبفعل التسخين واستمرار التفاعل يكوّن المحلول والذي يكون منزوع الماء (dehydration solution) تركيبة معقّدة مع الوقود تؤدي إلى تشكيل جل لزج في المرحلة النهائية، وباستمرار التسخين فإن هذا الجل ينتفخ (swell) مع تفكّك النترات (Nitrate decomposition) مما يؤدي في النهاية إلى احتراقه. ومن الملاحظ أنّ هنالك أنواع كثيرة من الوقود تستعمل في طريقة الاحتراق التلقائي، وكذلك يمكننا القول: أنّ ظاهرة الاحتراق التلقائي في هذه الطريقة يمكن تفسيرها بالتفاعلات الكيميائية الناشئة للحرارة (exothermic reaction) العالية والتي تكون قادرة على إدامة نفسها، إذ أنّ بداية التفاعل الناشر للحرارة يكون عند درجة حرارة الاشتعال التي تبدأ بالتزايد إلى قيمتها العظمى إلى أن تصل إلى درجة حرارة الاحتراق والمؤدية أيضاً إلى تطاير الشوائب التي تكون نقطة غليانها منخفضة مما يزيد إمكانية الحصول على مسحوق ذو نقاوة كبيرة ويكون جافاً في مدّة قصيرة، وكذلك فإن هذه الطريقة لا تحتاج إلى درجات حرارة عالية، وبذلك سوف يتمّ الحصول على الطور المطلوب بخطوة واحدة وعدم الحاجة إلى الطرائق المكلفة والمعقّدة [94].

4-3-2-5 طريقة الاصطناع الحراري المائي Hydrothermal synthesis method هي طريقة كيميائية

رطبة تستعمل في تحضير المواد أحادية التبلور أو متعددة التبلور تعتمد هذه الطريقة على حل (إذابة) مكونات العينة في ماء وإتمام التفاعل في أتوغلاف (Autoclave) عند ضغط ودرجة حرارة مرتفعان لبخار الماء. تسمح هذه الطريقة بالحصول على بلورات ذات تجانس كبير جداً وحجم بلوري صغير ولكن يجب الحذر في هذه الطريقة من إمكانية حدوث انفجار في وعاء التفاعل نتيجة الضغط المرتفع، فائدة استعمال هذه الطريقة هي الحصول على الأطوار المتبلورة غير المستقرة [95].

وفي هذا البحث تم استخدام تقنية الاصطناع الصلب Solid-State لتحضير العينات المدروسة. حيث تعدّ هذه الطريقة من أكثر الطرائق شيوعاً للحصول على الأكاسيد المختلطة وتسمى بالطريقة السيراميكية أو كما عرفت قديماً باسم "Shake'n Bake". تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الصلبة Mixing وطحنها على شكل بودرة Milling وضغطها compression على شكل أقراص أو أشكال أخرى وتلدينها Annealing لفترات زمنية مختلفة. تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها، حيث لا تتطلب مهارات خاصة. بما أن بعض المواد صعبة الانحلال في الماء فإن هذه الطريقة توفر حلاً لهذه المشكلة من ناحية تحضير المركبات المرغوبة بدون الحاجة إلى حلها في أي محل وهذا من ناحية أخرى يشكل جدوى اقتصادية عالية لطريقة الحالة الصلبة، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً.

إنّ عملية الطحن في هذه الطريقة تزيد من سطوح التفاعل للمواد، لأنّ الطحن يعزّز تجانس الذرات لتشكيل المركبات بعد أن يفتت جزيئات المواد المتفاعلة إلى ذرات نانوية صغيرة جداً [96].

هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تتميز بإعطائها مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أي شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى، بالإضافة إلى أن حجم البلورات الناتجة عنها كبيرة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تحتاج لدرجات حرارة عالية، نظراً للانطلاق من أكاسيد المركبات النقية [43].

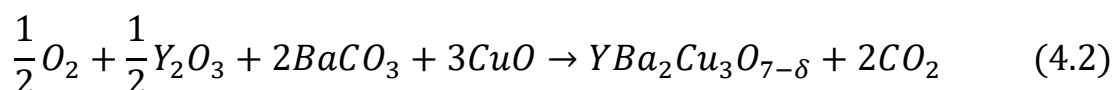
تتطلب طريقة الاصطناع الصلب فترات زمنية طويلة لأن المواد المتفاعلة عادةً تتحول إلى ذرات ثم تعود لتتفاعل من جديد مكونة المركبات وعلى الرغم من أن المواد الأولية عبارة عن مساحيق أبعاد جزيئاتها من رتبة الميكرومتر إلا أنّها تكون غير متجانسة ولكي نحقق الامتزاج في مثل هذه الحالة نقوم بالخلط الميكانيكي لهذه المواد، حيث أنّ انتشار الأيونات بحالتها الصلبة بين مختلف الأطوار (صلب، سائلة، غازية) يعدّ أمراً أساسياً لتجميع الذرات من عناصر مختلفة مع بعضها البعض، وهذا ما يجعل عملية الاصطناع تستغرق زمناً طويلاً [68].

وبالرغم من أنّ هذه الطريقة ليست متطورة إلا أنّها طريقة فعّالة وذات نتائج مرضية، إذ أنّ معظم النواقل الفائقة ذات درجات التحول العالية تحضّر في البداية بهذه الطريقة.

4-2-4 المراحل العملية لتحضير العينات *Practical steps of samples preparation*

1-4-2-4 تحضير العينات النقية $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

تم تحضير عينات YBCO(123) النقية بطريقة الاصطناع الصلب على شكل مسحوق بخلط كميات مناسبة من أكسيد الإتريوم Y_2O_3 وكربونات الباريوم $BaCO_3$ وأكسيد النحاس CuO من أجل نسب الكاتيونات التالية $Y:Ba:Cu = 1:2:3$ بوجود كمية من الهواء. تم طحن المواد السابقة وخلطها بواسطة هاون عقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون بهدف تحسين عملية الخلط المتجانس لها و لمدة 15 دقيقة تقريباً حتى جفاف الأسيتون، أُعيدت هذه العملية ثلاث مرات متتالية لكل عينة من العينات. بعد ذلك تم تجفيف الخليط الناتج بتسخينه إلى درجة الحرارة $100^\circ C$ لفترة زمنية كافية لضمان التخلص من الرطوبة، تم حساب كتل المواد الداخلة في تشكيل الجملة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ من خلال التفاعل التالي:



يبين الجدول (1-4) كتل الأكاسيد الداخلة في تشكيل الجملة المطلوبة للاصطناع من أجل كمية مقدارها 5 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة:

الجدول(1-4): النسب المولية وأوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير مركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ النقي.

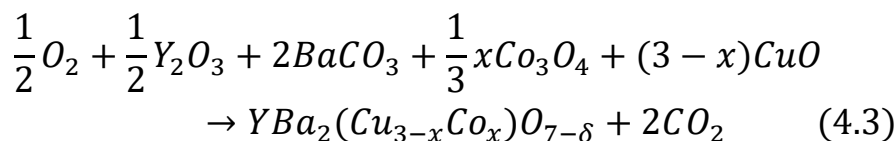
Y:Ba:Cu		1:2:3		
المادة الأولية	الكتلة الجزيئية (g/mol)	الكتلة المستخدمة (g)	النقاوة	الشركة المصدر
Y_2O_3	225.809	0.8474	99.9%	Sigma-Aldrich
$BaCO_3$	197.335	2.9622	99.5%	Titan Biotech
CuO	79.55	1.791	99.3%	Surchem Products. Ltd

2-4-2-4 تحضير عينات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$

تم تحضير عينات المحلول الصلب لمركب الـ YBCO من خلال استبدال عنصر الكوبالت بالنحاس بنسب لاستيكيومترية $x = (0.02, 0.04, 0.06)$. تم إضافة أوزان مناسبة من أكسيد الكوبالت Co_3O_4 إلى المواد

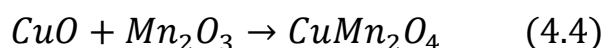
الأولية السابقة واتباع نفس خطوات التحضير، كتل المواد الداخلة في تشكيل المحلول الصلب

$YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ تم حسابها من خلال التفاعل الآتي



3-4-2-4 تحضير المركب $CuMn_2O_4$

تم تحضير المركب $CuMn_2O_4$ الذي سنرمز له في بحثنا بالرمز (CMO) واللازم لتحضير التركيب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CuMn_2O_4$ انطلاقاً من أكسيد النحاس وأكسيد المنغنيز ثلاثي التكافؤ. تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب وذلك من أجل نسبة 1:1 لكل من الأكسيدين.



يبين الجدول (2-4) أوزان الأكاسيد الداخلة في تشكيل المركب $CuMn_2O_4$.

الجدول (2-4): النسب المولية وأوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير المركب $CuMn_2O_4$.

نسبة $Cu: Mn$		1:1
الأكسيد المستخدم	Mn_2O_3	CuO
وزن الأكسيد (gr)	6.649396	3.350604

تم اصطناع المركب $CuMn_2O_4$ بخطوات مشابهة لاصطناع المركبات السابقة وتلدينه عند درجات حرارة $(950-700)^\circ C$.

4-4-2-4 تحضير عينات التركيب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CuMn_2O_4$

تم تحضير التراكيب المشابهة بمنغنيت النحاس $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ بنسب وزنية $(x = 0.1, 0.3, 1, 3) \text{ wt}\%$ بإدخال المركب $CuMn_2O_4$ كشائبة بنسب محددة من الوزن الكلي للعينة. من أجل ذلك تم تحضير 20g من المركب النقي وقُسمت العينة إلى أربع أقسام كل منها 5g وتم إشابة كل جزء بالنسبة الوزنية المطلوبة. يبين الجدول (3-4) كتل المركبات المستخدمة في تحضير العينات من أجل النسب الوزنية $(0.1, 0.3, 1, 3) \text{ wt}\%$ على الترتيب:

الجدول (3-4): كتل المواد الأولية اللازمة لتحضير التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل نسب الإشابة المختلفة.

$x \text{ wt}\%$	CuMn_2O_4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
0.1 wt%	0.005	4.995
0.3 wt%	0.015	4.985
1 wt%	0.05	4.95
3 wt%	0.15	4.85

4-2-4-5 كبس (ضغط) العينات وتشكيلها *Pressing and shaping of samples*

يتم كبس المساحيق المحضرة بالطرائق الكيميائية المختلفة بهدف تقريب الجسيمات المتفاعلة من بعضها البعض وزيادة إمكانية التفاعل و التأثير المتبادل بين الجسيمات. عادة يتم كبس المساحيق على شكل أقراص (Pellet) بأبعاد محددة تتناسب مع القياسات المراد أخذها للعينات المحضرة فمن المناسب في بعض الأحيان تشكيل أقراص سماكتها (2-3)mm وأقطارها (1-2)cm لدراسة الخصائص الكهربائية للمادة الصلبة (مقاومة كهربائية- ناقلية كهربائية-سعة كهربائية- ممانعة عقدية وغير ذلك..) أو لدراسة تحسسها للغازات المختلفة (حساسات) أو حتى ناقليتها الحرارية وغير ذلك من الخصائص الفيزيائية والكيميائية ويعود ذلك إلى أن عملية الكبس تساهم في زيادة سطوح التماس وسطوح التفاعل بالإضافة إلى أنّ الضغط يساعد في تقريب الجسيمات المتفاعلة من بعضها البعض، مما يزيد من إمكانية الانتشار (Diffusion) لكل أكسيد بالآخر وبالتالي يساهم ذلك في زيادة إمكانية التفاعل وتشكيل المركب الذي يتمتع بالخصائص المطلوبة [68].

ولأجل ذلك تمّ ضغط المسحوق الناتج على شكل أقراص بقطر 1cm وسماكة 2mm، و تم اصطناع من (4 - 5) أقراص مضغوطة لكل عينة. يوضّح الشكل (4-12) القالب المستخدم لتشكيل العينات على شكل أقراص دائرية.



الشكل(4-12): قالب من الفولاذ النقي يعطي عينات على شكل أقراص بقطر 1cm

تعد عملية كبس العينات وتشكيلها من أهم مراحل عملية الاصطناع الصلب للنواقل الفائقة حيث تلعب هندسية الشكل دوراً مهماً في بعض الأحيان بالخصائص الفيزيائية والكيميائية في النواقل الفائقة ونظراً لكون التيارات السطحية هي من أهم مميزات الناقلية الفائقة وللحفاظ على حالة الناقلية الفائقة يجب الحفاظ على استمرارية جريان هذه التيارات خلال عملية القياس قمنا بتشكيل عينات على شكل متوازي مستطيلات بواسطة القالب الموضّح بالشكل (4-13) بتطبيق قوة ضاغطة 10 ton.cm^{-2} .



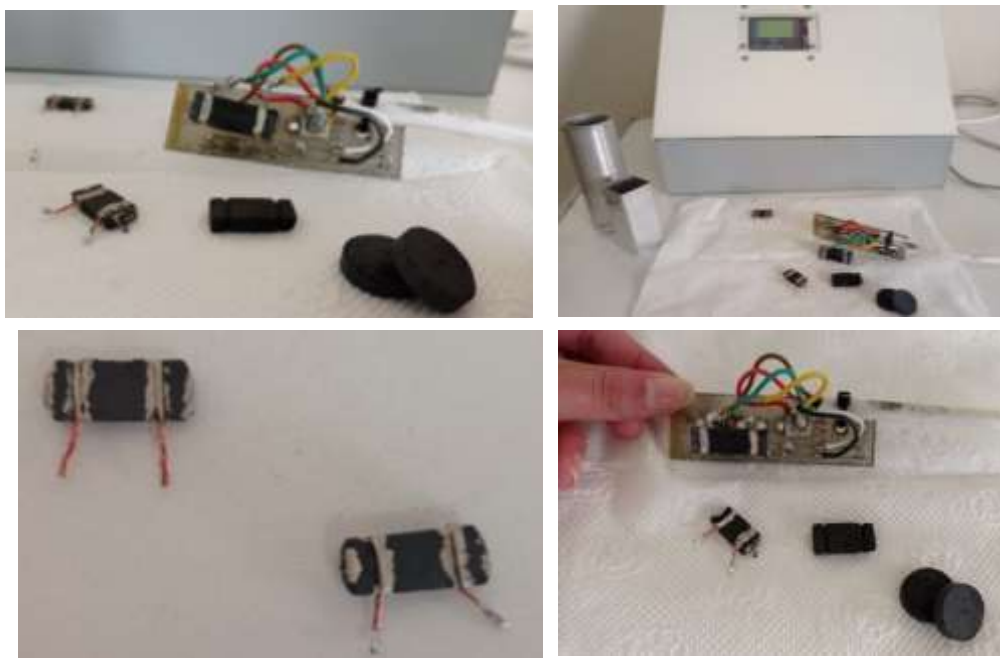
الشكل (4-13): قالب من الفولاذ المقسى يعطي عينات بشكل متوازي مستطيلات أبعادها $(6 - 8 - 30) \text{ mm}$.

يمكن في بعض الأحيان استخدام المناشر المعدنية لتشكيل عيّنات على شكل متوازي مستطيلات من العينات القرصية وخاصة عندما تكون المادّة المحضّرة هشة وغير قابلة للانضغاط في القوالب المصمّمة. يوضّح الشكل (4-14) الأشكال الهندسية المتعدّدة للعيّنات المكبوسة من خلال القوالب السابقة.



الشكل (4-14): العيّنات النقية والمشاببة بعد عملية الكبس

وأخيراً تمّ تحضير العيّنات بحيث يمكن وصلها إلى أقطاب نحاسية لأخذ مقاومتها أثناء إمرار التيار خلالها. تمّ إلصاق الأقطاب النحاسية عند نقطتين مختلفتين من سطح العيّنة باستخدام مادّة لاصقة من معجون الفضة. يوضّح الشكل (4-15) الوضع النهائي للعيّنة بعد تثبيتها على حامل العينة في دارة القياس.

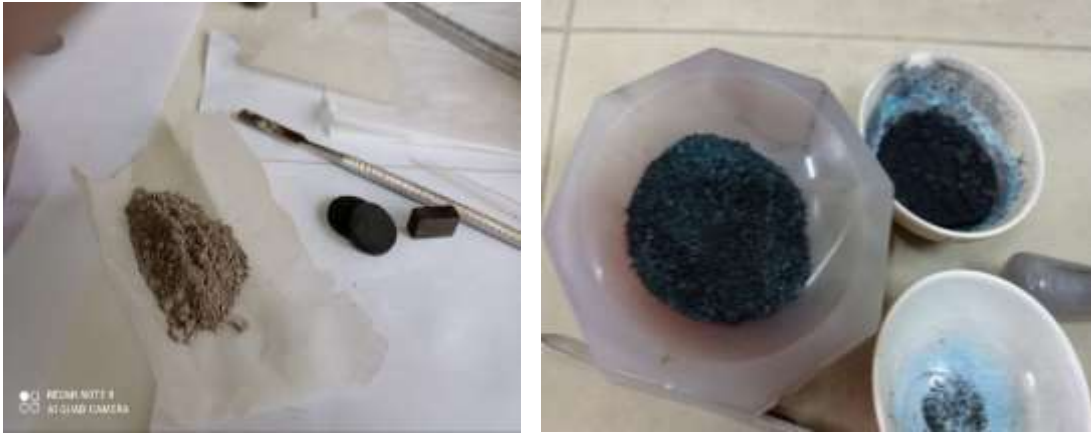


الشكل (4-15): العيّنات بعد تشكيلها وتجهيزها للإلصاق على حامل الدارة.

6-4-2-4 Annealing Samples تلدين العينات

وضعت الأقراص المضغوطة من العينات المحضرة في بواتق خزفية وتم تلدينها بالتدرج في مجال من درجات الحرارة تتراوح بين $850-1000^{\circ}\text{C}$ ولفترات زمنية من 5 إلى 12 ساعة. تم زيادة درجة الحرارة حوالي 25°C عند كل تلدين. بعد ذلك تم تبريد العينات تدريجياً داخل فرن التسخين إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. إن عملية التبريد البطيء هذه تضمن الحصول على نسبة الأكسجين المطلوبة في المركب والمساوية تقريباً للعدد 7 [97]. عند تلدين المسحوق دون كبسه يجب إعادة طحن المسحوق لإعادة تجانسه ويمكن إضافه بضع قطرات من الأسيتون لتحقيق تجانس أفضل.

تم ملاحظة تحوّل لون المسحوق من اللون الرمادي إلى اللون الأسود أثناء تلدينه وظهور لون أزرق عند التلدين عند الدرجة 875°C ، يدلّ اللون الأزرق على تشكّل الطور الرباعي للمركب $YBCO$ وهذا الطور لا يتمتع بناقلية فائقة وهذا مادفعنا إلى زيادة درجة حرارة التلدين إلى درجات حرارة أكبر من 900°C . يبيّن الشكل (4-16) تغيرات اللون التي يمرّ فيها المركب أثناء عملية الاصطناع من اللون الرمادي إلى الأزرق ليصبح باللون الأسود عند تشكّل الناقل الفائق.



الشكل (4-16): تغير لون المركب أثناء عملية الاصطناع $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a) اللون الرمادي يشير إلى المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ قبل التلدين واللون الأسود يدلّ على المركب بعد اكتمال عملية التلدين (b) ظهور اللون الأزرق عند الدرجة 875°C الذي يشير إلى عدم تشكّل طور الناقل الفائق.

يستدل على انتهاء التفاعل و تشكّل المركب المطلوب من خلال الحصول على طور وحيد في كل عينة. إن الاستدلال على تشكّل طور وحيد هو أن تكون قيم d للمخططات الطيفية بالأشعة السينية متطابقة جميعها أو

أكثر من 95% من قرائن ميللر المقترحة و الموافقة لنمط التبلور المقترح أثناء الحسابات الرياضية لإيجاد ثوابت الشبكة البلورية. وإذا وُجدَ خطّ شدّته $I > 50\%$ في المرجع وليس له مقابل على مخطط الانعراج فهذا شرط كافٍ لأن نقول أنّ المركّب المطلوب لم يتشكّل أو أنّه مركّب آخر.

تمّ إعادة تنشيط العينات قبل قياس درجة حرارة التحول T_c بتسخينها إلى الدرجة 450°C في جو من الأكسجين لمدة 5h بغية التخلص من ثنائي أكسيد الكربون CO_2 الذي يعدّ عاملاً محبطاً للناقلية الفائقة [98]. كما تمّ تلدين العينات المشابة بمنغنيت النحاس والمحاليل الصلبة لجملة الـ YBCO أيضاً عند الدرجة 930°C .

تجدر الإشارة إلى أنّه تمّ تلدين المركّب CuMn_2O_4 بنفس المجال الحراري السابق لكن بقفزات مختلفة يعود ذلك أنّ تركيب هذا المركّب يختلف عن المركّبات المحضرة باستخدام الإيتريوم وعادة يتشكّل هذا المركّب عند الدرجة 950°C لذلك تمّ رفع درجة الحرارة بمقدار 50 في كل مرّة من أجل التلدين.

الفصل الخامس

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

1-5 دراسة الخصائص البنيوية

Study of Structural Properties

2-5 دراسة السلوك الحراري باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي.

Study of Thermal Behavior of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

3-5 قياس المقاومة الكهربائية كتابع لدرجة الحرارة للمركبات الناتجة.

Measuring the Electrical Resistance as a Function of Temperature

4-5 دراسة أثر مايسنر للعينات النقية والمشابة بالكوبالت ومنغنيت النحاس في درجات الحرارة المنخفضة.

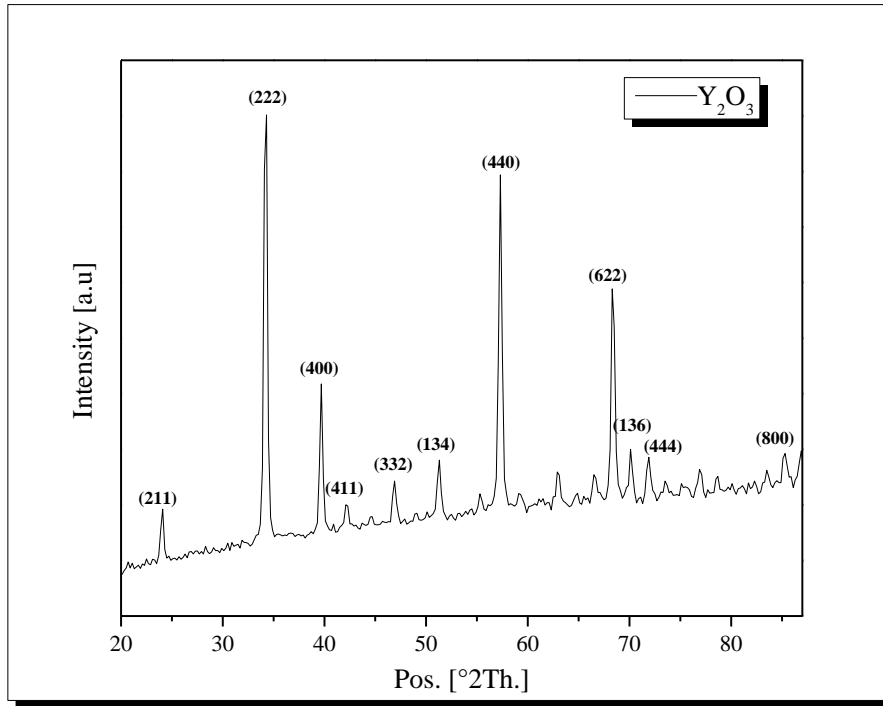
Study of the Meissner Effect of Prepared Compounds at Low Temperatures

1-5 دراسة الخصائص البنيوية *Study of Structural Properties*.

1-1-5 دراسة الخصائص البنيوية للمواد الأولية Y_2O_3 , CuO , $BaCO_3$, Mn_2O_3 , Co_3O_4 .

1-1-1-5 أكسيد الإتريوم Y_2O_3

يتبلور عادة أكسيد الإتريوم Y_2O_3 وفق بنية بلورية مكعبية بمجموعة تناظر Ia3 وثابت شبكة $a=10.60\text{\AA}$. يتميز ببنائية عالية بسبب ضعف انحلاله. يعدّ أهم العناصر النادرة في اصطناع النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة. نظراً لتعدد الأنماط البلورية للأكاسيد الأولية الداخلة في الاصطناع فقد تمّ استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD لدراسة المواد الأولية والعينات المحضّرة. يبيّن الشكل (1-5) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الإتريوم المستخدم في اصطناع المركّبات المدروسة في هذا البحث.



الشكل (1-5): طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الإتريوم.

لدى مقارنة الطيف في الشكل (1-5) مع بنك المعلومات ICCD لوحظ التطابق مع البطاقة المرجعية رقم #431036 العائدة لأكسيد الإتريوم. تمّ تحديد قرائن ميلر حيث وُجد أن أكسيد الإتريوم يتمتّع ببنية مكعبية متمركزة الحجم وثابت شبكة: $a = 10.5432\text{\AA}$. وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية S.G: Ia3.

يبيّن الجدول (1-5) قيم زوايا الانعراج والأبعاد بين المستويات البلورية للقمم ذات الشدّات العالية لأكسيد الإتريوم. تمّ تحديد البعد بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ المعطى بالعلاقة (1.4)، وحُسبت ثوابت الشبكة للبنية المكعبية بالإستفادة من العلاقة :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.1)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً باستخدام العلاقة:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha . \cos \beta . \cos \gamma} \quad (5.2)$$

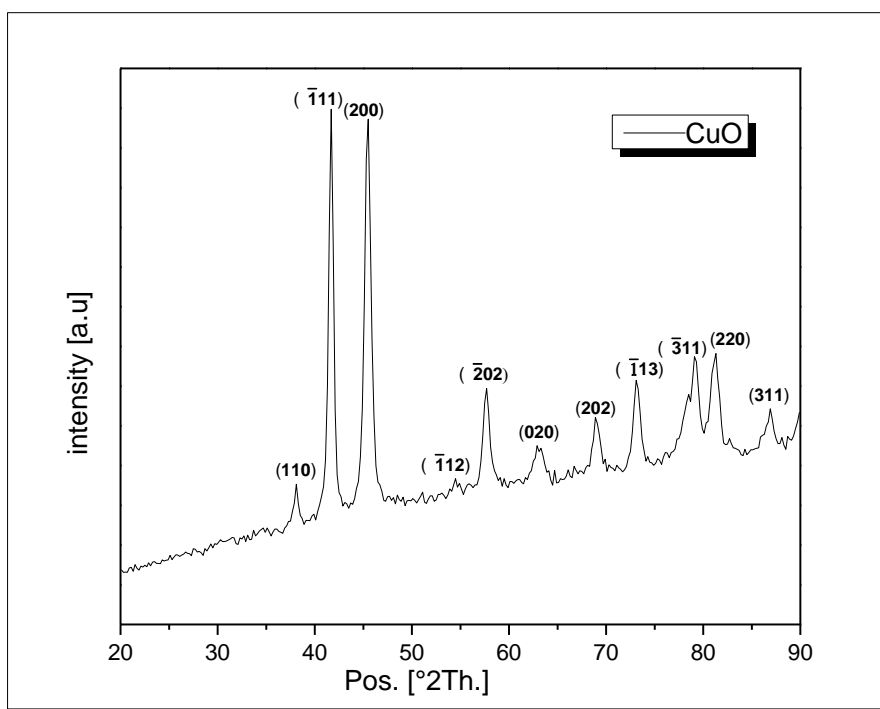
الجدول(1-5): قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد الإتريوم المستخدم في الاصطناع

Peak. No.	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	24.09	12.045	124.7	4.2863	3.7291	211
2	34.22	17.11	1000	3.0403	2.6359	222
3	39.71	19.855	327.5	2.6336	2.2827	400
4	42.25	21.125	101.6	2.4818	2.1519	411
5	46.9	23.45	48.58	2.2477	2.2609	332
6	51.26	25.63	164.9	2.0679	1.7911	134
7	57.310	28.655	720.8	1.8653	1.6141	440
8	68.4	34.2	487.7	1.5913	1.3765	622
9	70.02	35.01	116.9	1.5590	1.3463	136
10	71.94	35.97	110.8	1.5228	1.3180	444
11	85.34	42.67	83.9	1.3197	1.1413	800
$a = 10.5431 \text{ \AA}$			$V = 1171.94 \text{ \AA}^3$			

تتفق الحسابات البنوية لأكسيد الإتريوم المستخدم مع البطاقة المرجعية ICCD No: #431036.

2-1-1-5 أكسيد النحاس CuO

يتبلور عادة أكسيد النحاس CuO ببنية أحادية الميل (Monocline) ومجموعة تناظر فراغية C2/c وثابت شبكة $c = 5.129 \text{ \AA}$, $b = 3.425 \text{ \AA}$, $a = 4.684 \text{ \AA}$, $\beta = 99.47^\circ$. بينما يتبلور أكسيد النحاس Cu₂O ببنية مكعبية (Cubic) ويطلق عليه اسم Cuprite [99]. ينتج Cu₂O عن تفكك أكسيد النحاس CuO عند درجة حرارة 300°C وما فوق [100]. نظراً لأهمية هذين الأكسيدين في العديد من التطبيقات وخاصة في تشكيل الأكاسيد المختلطة فائقة الناقلية فقد تم دراسة البنية البلورية لأكسيد CuO باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. يبين الشكل (2-5) طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد النحاس.



الشكل (2-5): طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس.

تم تحديد قرائن ميلر لأكسيد النحاس بمقارنة الطيف في الشكل (2-5) مع البطاقة المرجعية رقم #050661 العائدة لأكسيد النحاس في بنك المعلومات ICDD.

يبين الجدول (2-5) قيم زوايا الانعراج والأبعاد بين المستويات البلورية للقمم ذات الشدات الأعلى لأكسيد النحاس. تم تحديد البعد بين المستويات البلورية d باستخدام قانون براغ العلاقة (1.4). ومن ثم تم حساب

ثوابت الشبكة البلورية لأوكسيد النحاس بالاستفادة من علاقة البعد بين المستويات البلورية وقرائن ميلر للبنية أحادية الميل:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (5.3)$$

كما تمّ حساب حجم وحدة الخلية باستخدام العلاقة (2.5).

الجدول (2-5): قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأوكسيد النحاس المستخدم في الاصطناع

Peak. No.	$2\theta^\circ$	θ°	$Int\%$	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	38.040	19.02	113.9	2.3636	2.3689	110
2	41.7	20.835	1000	2.1657	2.1725	$\bar{1}11$
3	45.470	22.735	947.5	1.9931	2.0005	200
4	54.590	27.295	66.9	1.6797	1.6869	$\bar{1}12$
5	57.690	28.845	283.3	1.5966	1.6068	$\bar{2}02$
6	63.070	31.535	114.5	1.4728	1.4759	020
7	69	34.5	154.2	1.3599	1.3614	202
8	73.17	36.585	234.5	1.2923	1.2959	$\bar{1}13$
9	79.02	39.51	275.1	1.2107	1.2211	$\bar{3}11$
10	81.16	40.58	268.7	1.1841	1.1840	220
11	86.77	43.385	74.3	1.1213	1.1228	311
$a = 4.69059 \text{ \AA} , \quad b = 3.4203 \text{ \AA} , \quad c = 5.0931 \text{ \AA}$ $\beta = 99.47^\circ , \quad V = 80.6 \text{ \AA}^3$						

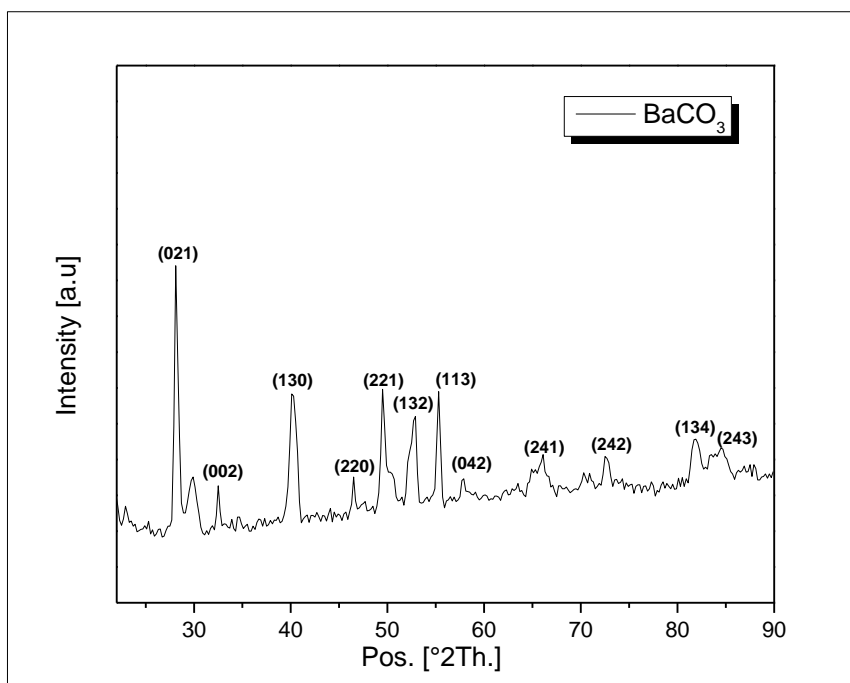
تتفق الحسابات البنوية لأوكسيد النحاس المستخدم مع البطاقة المرجعية ICCD No: #050661.

3-1-1-5 كربونات الباريوم $BaCO_3$

يتميز مسحوق كربونات الباريوم $BaCO_3$ بتعدد البنى البلورية التي يتبلور وفقها كالبنية المعينية القائمة والبنية البلورية ثلاثية الميل والسداسية وذلك تبعاً لدرجة حرارة التسخين التي يخضع لها هذا المركب والمواد الأخرى التي يتفاعل معها.

تعدّ البنية المعينية القائمة (Orthorhombic) هي البنية الأكثر استقراراً لكربونات الباريوم عند درجة حرارة الغرفة، ثوابت الشبكة البلورية لها $a = 5.314 \text{ \AA}$, $b = 8.904 \text{ \AA}$, $c = 6.430 \text{ \AA}$ ومجموعة التناظر الفراغية Pmcn.

يتحوّل المركب $BaCO_3$ من البنية المعينية القائمة Pmcn من النمط- α إلى بنية ثلاثية الميل R3m من النمط- β عند الدرجة 811°C [101]. ومن البنية المعينية القائمة إلى البنية السداسية عند الدرجة 806°C ومن سداسية إلى مكعبية عند الدرجة 964°C [102]. تمت دراسة البنية البلورية لكربونات الباريوم المستخدمة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية للمسحوق. يبيّن الشكل (3-5) طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق كربونات الباريوم.



الشكل (3-5): طيف انعراج الأشعة السينية لكربونات الباريوم.

تمّ تحديد قرائن ميلر لكريونات الباريوم بمقارنة الطيف في الشكل (3-5) مع البطاقة المرجعية رقم #050378 العائدة لكريونات الباريوم في بنك المعلومات ICCD. يبيّن الجدول (3-5) قيم زوايا الانعراج والأبعاد بين المستويات البلورية للقمم الأعلى شدة لكريونات الباريوم. تمّ تحديد البعد بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ العلاقة (1.4). تمّ حساب ثوابت الشبكة البلورية لكريونات الباريوم بالاستفادة من علاقة البعد بين المستويات البلورية وثوابت الشبكة البلورية للبنية المعينية القائمة [103] ملحق (I):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

كما حُسب حجم وحدة الخلية من العلاقة (2.5).

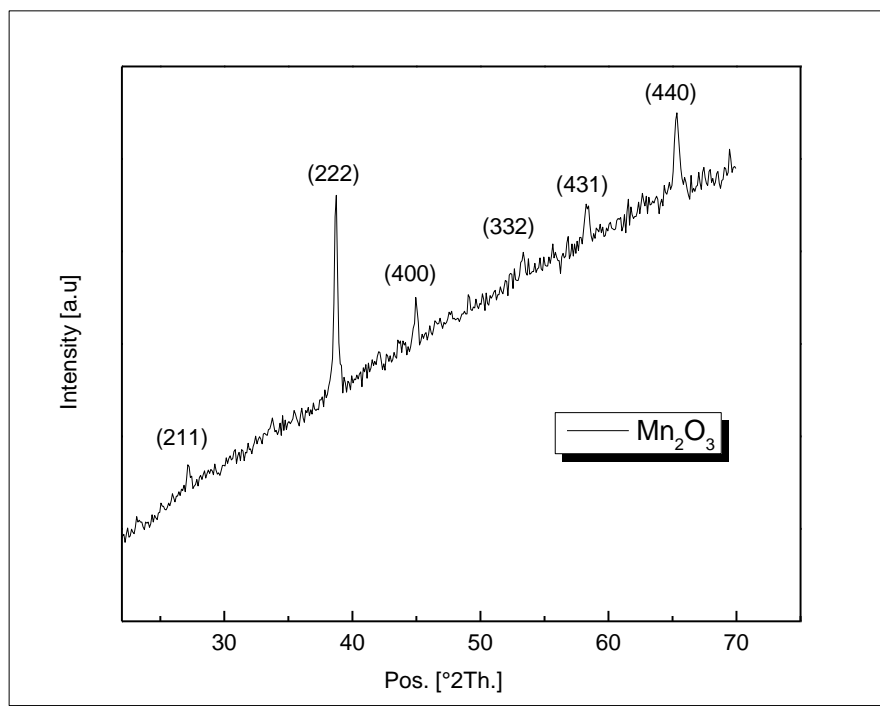
الجدول (3-5): قيم كل من 2θ و d_{hkl} و قرائن ميلر لكريونات الباريوم المستخدمة في الاصطناع

Peak. No.	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	28.21	14.105	1000.0	3.6702	3.1516	021
2	32.56	16.28	138.4	3.1906	2.7684	002
3	40.25	20.125	604.7	2.5996	2.2302	130
4	46.67	23.335	114.3	2.2581	1.9641	220
5	49.69	24.845	490.3	2.1288	1.8117	221
6	52.61	26.305	391.5	2.0183	1.7385	132
7	55.25	27.625	441.5	1.9290	1.6705	113
8	58.02	29.01	107.1	1.8443	1.5758	042
9	65.86	32.93	174.9	1.6453	1.4199	241
10	70.58	35.29	72.5	1.5482	1.3286	043
11	72.7	36.35	137.9	1.5090	1.2985	242
12	81.94	40.97	198.7	1.3641	1.1762	134
13	84.25	42.125	130.1	1.3335	1.1495	243
$a = 5.2912 \text{ \AA}$, $b = 8.9733 \text{ \AA}$, $c = 6.3813 \text{ \AA}$ $V = 302.98 \text{ \AA}^3$						

تتفق الحسابات البنوية لكريونات الباريوم المستخدمة مع البطاقة المرجعية ICCD No: #050378.

4-1-1-5 أكسيد المنغنيز Mn_2O_3

يتبلور عادة أكسيد المنغنيز MnO_2 وفق عدّة بنى بلّورية كالبنية الرباعية بمجموعة تناظر $(P4_2/mnm)$ ، أو وفق البنية المعينية القائمة $(Pnma)$ أوالمكعبية متمركز الوجوه $(Ia3)$ وثابت شبكة $a = 9.409 \text{ \AA}$ في حالة Mn_2O_3 . يتميّز بثباتية عالية بسبب ضعف انحلاله. يدخل بشكل رئيسي في تطبيقات التعدين وصناعة البطاريات الجافة. نظراً لتعدد الأنماط البلّورية لأكسيد المنغنيز فقد تمّ استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD لتحديد نمط التبلور للأكسيد المستخدم في الاصطناع. يبيّن الشكل (4-5) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز المستخدم في اصطناع المركّبات المدروسة في هذا البحث.



الشكل(4-5): طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 .

لدى مقارنة الطيف في الشكل(4-5) مع بنك المعلومات JCPDS لوحظ التطابق مع البطاقة المرجعية رقم No: #411442 العائدة لأكسيد المنغنيز. تمّ تحديد قرائن ميلر حيث وُجد أن أكسيد المنغنيز متعدد التبلور يتمتّع ببنية مكعبية وثابت شبكة: $a = 9.364 \text{ \AA}$ وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $S.G: Ia3$.

يبين الجدول (4-5) قيم زوايا الانعراج والأبعاد بين المستويات البلورية للقمم ذات الشدة العالية لأكسيد المنغنيز. تم تحديد البعد بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ العلاقة (1.4) وحُسبت ثوابت الشبكة للبنية المكعبية بالإستفادة من العلاقة (1.5). حُسب حجم وحدة الخلية من العلاقة (2.5).

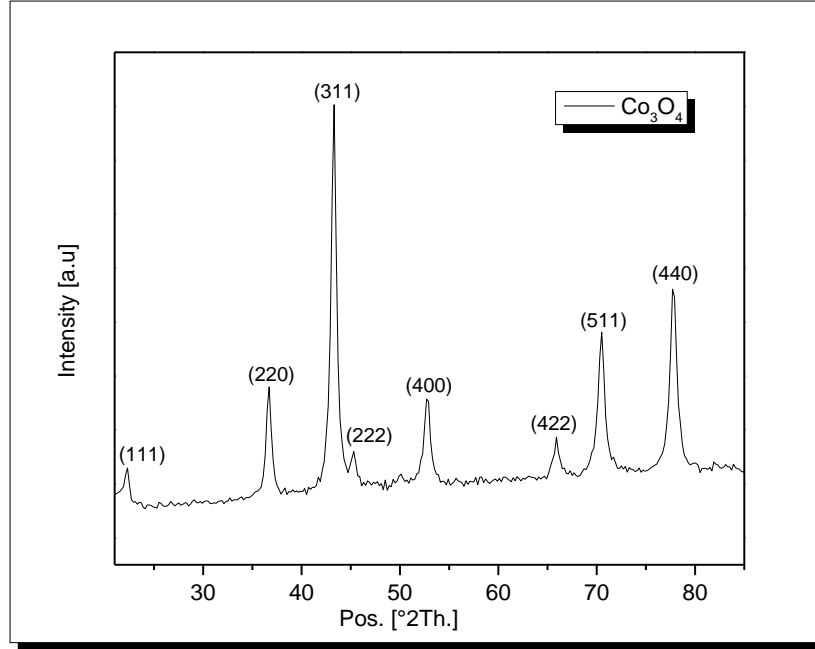
الجدول (4-5): قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 المستخدم في الاصطناع

Peak	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	27.14	13.57	166.9	3.812	3.842	211
2	38.67	19.335	1000	2.701	2.716	222
3	44.92	22.46	272.4	2.341	2.351	400
4	53.3	26.65	201.8	1.994	2.005	332
5	58.2	29.1	260.3	1.839	1.845	431
6	65.28	32.64	546.4	1.658	1.662	440
$a = 9.364\text{\AA}$				$V = 821.08\text{\AA}^3$		

تتفق الحسابات البنيوية لأكسيد المنغنيز المستخدم مع البطاقة المرجعية JCPDS No: #411442.

5-1-1-5 أكسيد الكوبالت Co_3O_4

يتبلور عادة أكسيد الكوبالت Co_3O_4 ببنية مكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية الفراغية $Fd\bar{3}m$ مع ثابت شبكة $a=8.084\text{\AA}$. يتميز أكسيد الكوبالت Co_3O_4 بأنه مزيج من أكسيدين معروفين للكوبالت هما CoO و Co_2O_3 . يتحول أكسيد الكوبالت الثنائي CoO إلى الأكسيد Co_3O_4 بتسخينه إلى درجة حرارة حوالي $(600 - 700)^\circ\text{C}$. يستخدم Co_3O_4 بشكل رئيسي في صناعة البطاريات وكمادة ملونة. يبين الشكل (5-5) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكوبالت المستخدم في اصطناع المركبات المدروسة في هذا البحث.



الشكل (5-5): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الكوبالت Co_3O_4

لدى مقارنة الطيف في الشكل (5-5) مع بنك المعلومات JCPDS لوحظ التطابق مع البطاقة المرجعية رقم No: #431003 العائدة لأكسيد الكوبالت. تمّ تحديد قرائن ميلر حيث وُجد أن أكسيد الكوبالت متعدد التبلور يتمتع ببنية مكعبية وثابت شبكة: $a = 8.065 \text{ \AA}$ وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $S.G: Fd\bar{3}m$. يبيّن الجدول (5-5) قيم زوايا الانعراج والأبعاد بين المستويات البلورية للقمم ذات الأعلى شدة لأكسيد الكوبالت. تمّ تحديد البعد بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ (1.4) وحُسبت ثوابت الشبكة للبنية المكعبية بالإستفادة من العلاقة (1.5). حُسب حجم وحدة الخلية من العلاقة (2.5).

الجدول (5-5): قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 المستخدم في الاصطناع

Peak	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	22.15	11.07	105	4.656	4.666	111
2	36.57	18.28	292.3	2.851	2.860	220
3	43.18	21.59	1000	2.430	2.437	311
4	45.18	22.59	116.2	2.328	2.333	222
5	52.68	26.34	255	2.015	2.021	400
6	65.8	32.9	104.4	1.646	1.555	422
7	70.38	35.19	397.3	1.552	1.429	511
8	77.68	38.84	509.8	1.426	1.650	440
$a = 8.065 \text{ \AA}$				$V = 524.58 \text{ \AA}^3$		

تتفق الحسابات البنيوية لأكسيد الكوبالت المستخدم مع البطاقة المرجعية JCPDS No: #431003 .

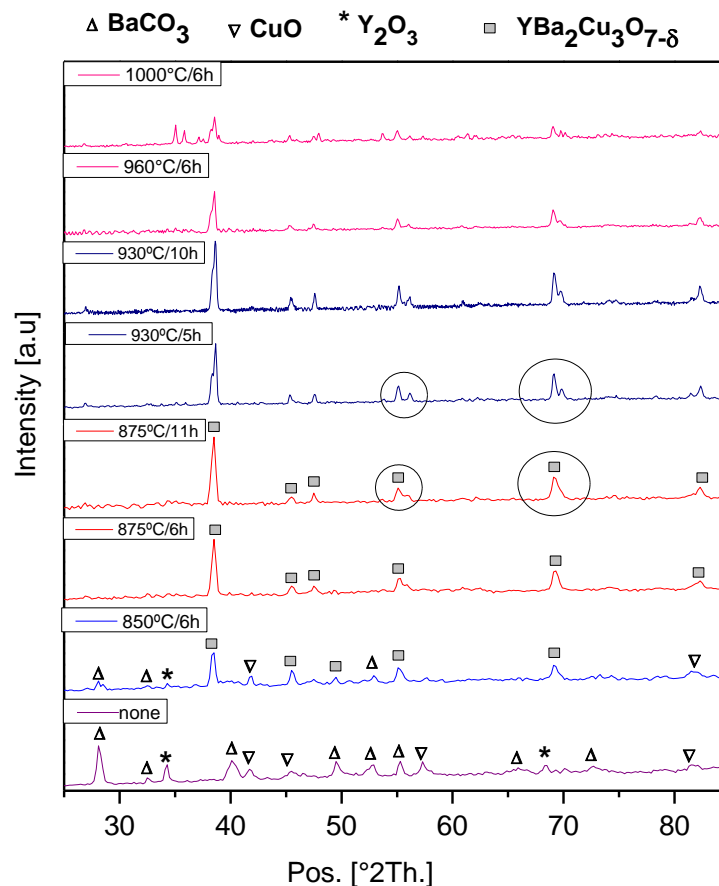
2-1-5 دراسة المركبات الناتجة بطريقة انعراج الأشعة السينية.

Study of The Prepared Compounds by X-ray Diffraction Technique

1-2-1-5 تحديد درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Determination the Optimum Temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Synthesis

تمّ دراسة الخصائص البنيوية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المصطنع باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لتحديد بنيته البلورية وثوابت الشبكة لها ولأجل ذلك تمّ دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضّرة والمكبوسة على شكل أقراص قبل التلدين وبعده، ضمن مجال حراري $(850 - 1000)^\circ\text{C}$ وخلال أزمّة مختلفة تتراوح بين $h(5 - 12)$. يبيّن الشكل (5-6) أطياف انعراج الأشعة السينية للمركب المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والملدّن عند درجات حرارة مختلفة:



الشكل (5-6): أطياف انعراج الأشعة السينية لمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ عند أزمنة و درجات حرارة مختلفة.

بمقارنة شدّات ومواقع قمم الانعراج في الأطياف التي تمّ الحصول عليها مع البطاقات المرجعية الموجودة في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 (Crystallography Open Database) تبيّن أنّ اصطناع المركّب تطلّب عملية تلدين تدريجية بأزمنة مختلفة. تشير أطياف الانعراج للمسحوق في الشكل (5-6) أنّ كل القمم تعود إلى الأكاسيد الأولية والمسحوق عبارة عن خليط من المواد غير المتفاعلة قبل التلدين، وأنّ المركّب المطلوب بدأ بالتشكّل عند الدرجة 850°C، يدلّ على ذلك تناقص شدّات بعض القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية بشكل ملحوظ واختفاء بعضها الآخر، وبالرغم من بدء ظهور قمم جديدة تعود إلى المركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ عند الزوايا ($2\theta = 38.4, 45.5, 49.4, 55.2, 69.25$) إلّا أنّ المسحوق لا يزال يحتوي على العديد من الأطوار الأخرى مما يشير إلى عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حراريّاً عند درجة الحرارة هذه وهذا مادفعنا إلى رفع درجة حرارة التلدين إلى درجات حرارة أعلى من 850°C.

يبين الشكل (5-6) أنه عند تلدين المركب المحضّر إلى الدرجة 875°C لمدة ست ساعات تختفي كل القمم التي تعود إلى المركبات الأولية وتظهر القمم الأساسية للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ بوضوح عند الزوايا $2\theta = (26.72, 38.39, 45.3, 47.4, 54.99, 69.03, 82.16)$ ، هنا يمكن القول أنّ المسحوق يحتوي طور واحد، وعند مطابقة الأطوار باستخدام برنامج الـ Match3! سيتم ذكره بالتفصيل في الفقرات اللاحقة" تبين أنّ الطور الناتج هو الطور الرباعي Tetragonal للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. نلاحظ أنّه بزيادة زمن التلدين عند الدرجة 875°C ازدادت شدّات قمم الانعراج بشكل طفيف و لم تتغير مواقعها مما يمكننا القول أنّ المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ يمكن اصطناعه عند درجة الحرارة 875°C وزمن تلدين 6h في بحثنا.

عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 930°C نلاحظ ظهور قمم جديدة عند الزوايا $2\theta = (55.9, 69.76, 81.45)^{\circ}$ بالإضافة إلى القمم المميزة السابقة وبالعودة إلى البطاقات المرجعية والمطابقة من خلال برنامج Match3! تمّ التأكد من أن جميع القمم تشير إلى نفس المركب لكنّ تغيّرت البنية وأصبحت بنية معينة قائمة (Orthorhombic)، وعندها يمكن القول أنّ المركب خضع لتحوّل طوري من البنية الرباعية إلى البنية المعينية القائمة $O \rightarrow T$. عند زيادة زمن التلدين إلى 10h لم يلاحظ تغيرات معتبرة في شدّات القمم ومواقعها.

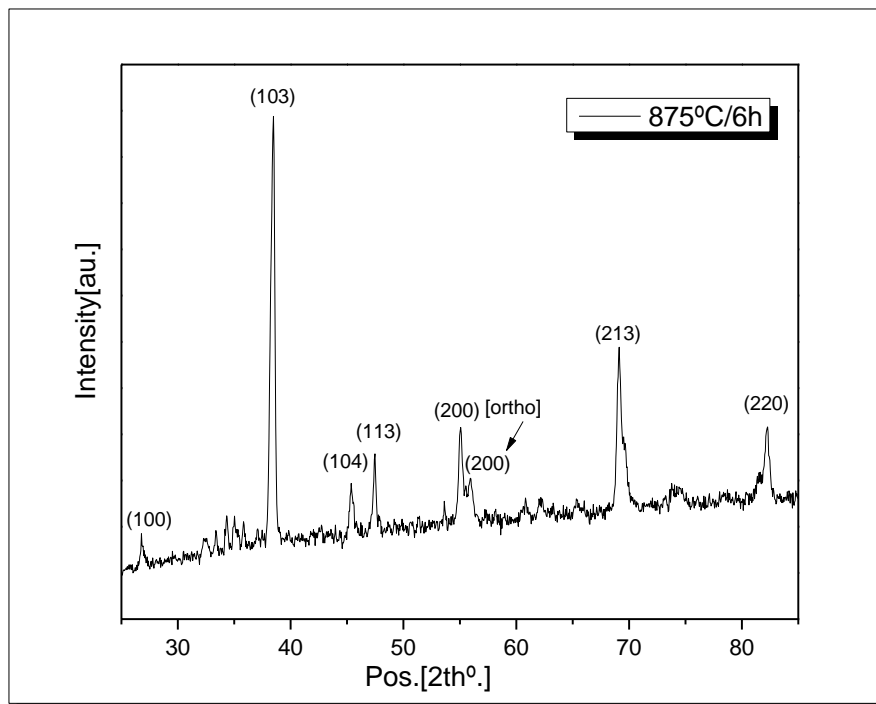
عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 960°C نلاحظ تناقص في شدّة القمم وحدّتها وهذا يدلّ على أنّ التبلور كان أفضل عند الدرجة 930°C وأنها درجة مثلى للاصطناع.

نلاحظ من الشكل (5-6) أنه عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1000°C تعود القمم التي تدلّ على الأكاسيد الأولية بالظهور مما يدلّ أنّ المركب يتفكك عند الدرجة 1000°C ولا يمكن رفع درجة الحرارة عند الاصطناع إلى درجة أعلى من 960°C ، وبالتالي يمكن القول أنّ المجال الحراري لتشكيل المركب المطلوب يقع بين الدرجتين $(930 - 875)^{\circ}\text{C}$. يتفق هذا مع بعض الأعمال العلمية [104].

5-1-2-2 دراسة الخصائص البنيوية للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Study the Structural Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

يبين الشكل (5-7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة 875°C مدة ست ساعات.



الشكل (5-7): طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمُلدن عند الدرجة 875°C .

تمّ تحديد قرائن ملر للمركب المحضّر وبالمقارنة بين طيف الانعراج الشكل (5-7) والبطاقات المرجعية في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 (96-100-1433) تبين أن المركب يتبلور وفق البنية الرباعية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $P4/mmm$.

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج باستخدام قانون براغ (1.4) وتم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية ملحق (I):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.5)$$

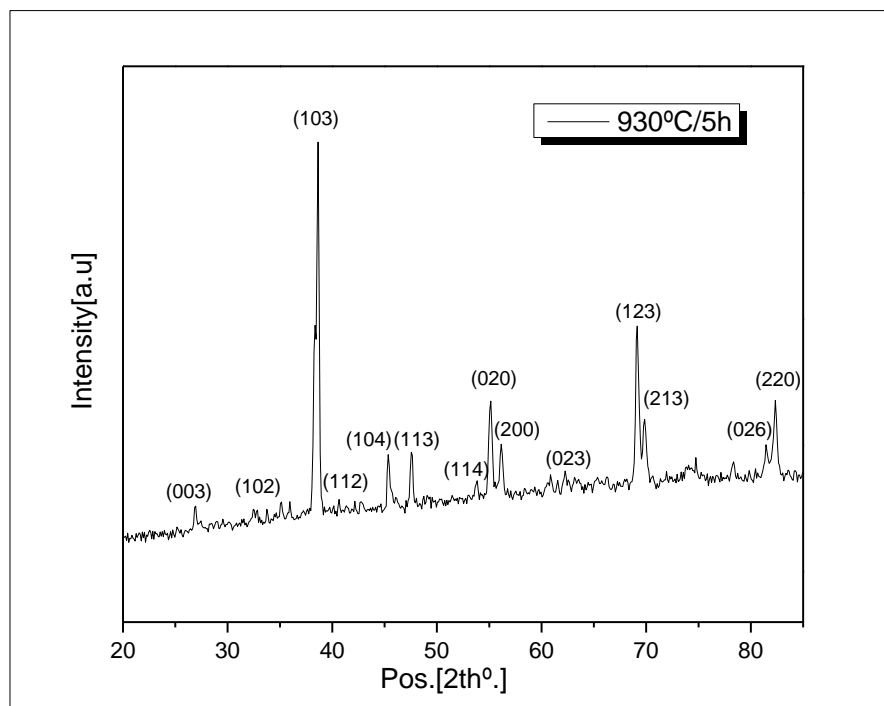
تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً في حالة البنية الرباعية باستخدام العلاقة (2.5). يبين الجدول (5-6) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

الجدول (5-6) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المَلَدَن عند الدرجة 875°C .

Peak	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	26.72	13.36	100	3.8709	3.8712	100
2	38.39	19.195	1000	2.7204	2.7209	103
3	45.3	22.65	165.65	2.3226	2.3227	104
4	47.4	23.7	197.92	2.2252	2.2253	113
5	54.99	27.495	277.54	1.9374	1.9374	200
6	69.03	34.515	444.47	1.5785	1.5683	213
7	82.16	41.08	256.2	1.3611	1.3613	220
a=b= 3.8652 Å				c= 11.5578Å		
V=172.67Å ³						

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية مع البطاقة المرجعية (96-100-1433) وبعض الأعمال العلمية [105].

يبين الشكل (5-8) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمَلَدَن عند درجة الحرارة 930°C مدة خمس ساعات.



الشكل (5-8): طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمُلدّن عند الدرجة 930°C .

تمّ تحديد قرائن ملر للمركب المحضّر بمقارنة طيف الانعراج الذي تمّ الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 (96-100-1456) وتبيّن أن المركب يتبلور وفق البنية المعينية القائمة وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Pmmm(47)$. تم تحديد قيم البعد بين المستويات البلورية (d) بعد تحديد زوايا الانعراج θ ، ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المعينية القائمة بالعلاقة (4.5).

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً من العلاقة (2.5). يبين الجدول (5-7) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية وقرائن ملر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

الجدول (7-5) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ الملتّن عند الدرجة 930°C .

Peak	$2\theta^\circ$	θ°	Int%	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	26.95	13.475	132	3.8384	3.8798	003
2	32.4	16.2	133.4	3.2060	3.1901	102
3	38.33	19.165	1000	2.7245	2.7199	103
4	42.62	21.31	140.5	2.4612	2.4644	112
5	45.21	22.605	246.07	2.3270	2.3282	104
6	47.35	23.675	256.8	2.2275	2.2274	113
7	53.57	26.785	198.52	1.9848	1.9872	114
8	54.89	27.445	410.58	1.9406	1.9406	020
9	55.9	27.95	294.17	1.9083	1.9071	200
10	62.08	31.04	224.96	1.7346	1.7356	023
11	68.93	34.465	608.09	1.5805	1.5797	123
12	69.76	34.88	354.05	1.5641	1.5660	213
13	71.83	35.915	207.15	1.5248	1.5242	107
14	81.45	40.725	242.89	1.3709	1.3720	026
15	82.35	41.175	401.52	1.3586	1.3602	220

يبين الجدول (8-5) ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ الملتّن عند الدرجة 930°C ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية:

الجدول (5-8): ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ المثلن عند الدرجة 930°C ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
<i>This work</i>	3.8167	3.8753	11.6528	172.35
[106]	3.829	3.887	11.664	-
[103]	3.8214	3.8877	11.693	173.72
[107]	3.821	3.87	11.6926	-

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية مع البطاقة المرجعية (96-100-1456) وتقريباً مع أغلب الأعمال العلمية المذكورة.

تم قياس الكثافة التجريبية للمادة الناتجة بطريقة دورق الكثافة (picknometer) وذلك لثلاثة مرات على التوالي وأخذ متوسط القيمة لها والتي بلغت:

$$\rho_E = 6.4311 \text{ gr/cm}^3$$

توافقت القيمة المحسوبة للكثافة في عملنا مع القيمة التجريبية للكثافة في البطاقة المرجعية COD-Inorg 2019 (96-100-1456) :

$$\rho_{cal} = 6.4200 \text{ gr/cm}^3$$

وبالاعتماد على كثافة المادة تم حساب Z عدد الصيغ في الخلية البلورية الواحدة وفق العلاقة الآتية:

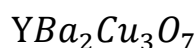
$$Z = \frac{N_a \cdot V \cdot \rho_E}{M}$$

حيث:

$N_a = 6.022 \times 10^{23}$: عدد أفوغادرو، V : حجم الخلية الأساسية، ρ_E : الكثافة التجريبية، M : الكتلة الجزيئية للمركب. وبالتالي تكون قيمة Z المحسوبة:

$$Z = 1.00208 \approx 1$$

بما أن $Z = 1$ فإنّه الصيغة العامة لمحتوى الخلية الأساسية سيحافظ على شكله العام الآتي:



أي أنّ الخلية الواحدة تحتوي على ذرة إيتريوم وذرتي باريوم وثلاث ذرات نحاس وسبع ذرات أكسجين.

يمكن أن يتم حساب الكثافة النظرية باستبدال قيمة Z كعدد صحيح في المعادلة السابقة حيث نجد أن:

$$\rho_t = 6.4177 \text{ gr/cm}^3$$

تكون هذه القيمة قريبة جداً من القيمة التجريبية مما يثبت دقة الحسابات النظرية ودقة اختيار وحدة الخلية الأساسية.

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للمركبات المحضرة من علاقة ديبي - شيرر Scherrer's formula المعطاة بالعلاقة:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.6)$$

حيث: β عرض قمم الانعراج عند منتصف شدتها العظمى (FWHM) بالراديان و λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة في الدراسة $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ و θ زاوية انعراج براغ Bragg's angle ($^\circ$). يبين الجدول (9-5) القيم التجريبية المحسوبة لحجم الحبيبات البلورية من أجل المركب الملائم عند الدرجتين 875°C و 930°C .

الجدول (9-5): حجم الحبيبات البلورية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ الملائم عند الدرجتين 875°C و 930°C .

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	875°C	930°C
حجم الحبيبات L (nm)	33.33	35.96

نلاحظ من الجدول (9-5) أن حجم الحبيبات يزداد مع زيادة درجة حرارة تلدين المركب.

3-2-1-5 تحليل ودراسة الانتقال الطوري $T \rightarrow O$ باستخدام برنامج Match3!

Analysis and Study Phase Transition $T \rightarrow O$ by Match3! Software.

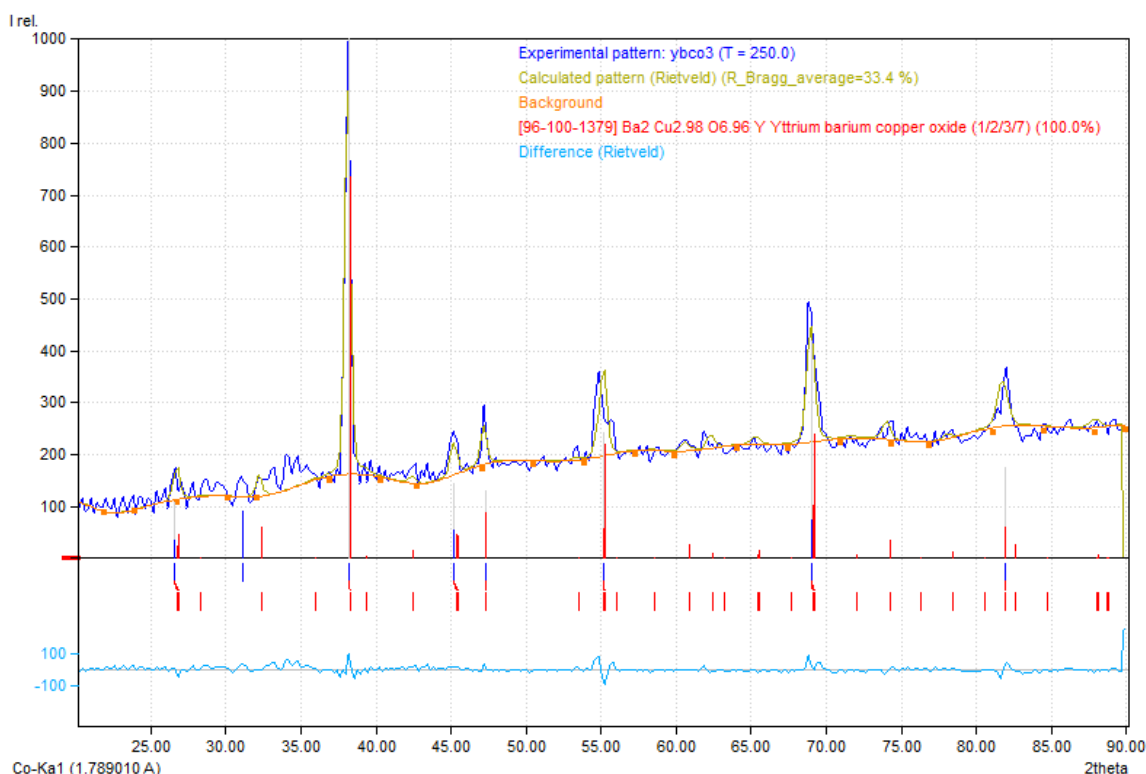
تمت مطابقة الأطوار الناتجة في أطياف انعراج الأشعة السينية والتحقق من التحوّل البلوري لمركب YBCO وتقدير نسبة محتوى الأكسجين في المركب باستخدام برنامج Match3! الذي يستخدم قاعدة البيانات COD- Inorg 2019 .

تعدّ عملية المطابقة مرحلة مهمّة في بحثنا للتأكد من أن الطور الوحيد الذي تمّ الحصول عليه في نهاية الاصطناع يعود إلى نفس المركب ولا وجود لأطوار أخرى في المسحوق ولا سيما أن المركب المدروس يتبلور

وفق بنيتين بلوريتين متقاربتين بثوابت الشبكة بشكل كبير. عند الرجوع إلى البطاقات المرجعية المأخوذة من بنك المعلومات الخاصة بجهاز انعراج الأشعة السينية وإلقاء النظر على البنى البلورية المتوقعة للمركب ومجموعة التناظر الفراغية والقيم التقديرية لثوابت الشبكة، تم ملاحظة أن مركب YBCO يتبلور بإحدى البنيتين البلوريتين إما البنية البلورية الرباعية tetragonal أو ببنية بلورية معينة قائمة orthorhombic وبهذا أصبح لدينا فكرة مسبقة عن البنية البلورية التي سيتبلور وفقها المركب وأصبح طريق الاصطناع واضحاً بصورة أفضل وأصبح بالإمكان الاستعانة ببرامج المطابقة للتأكد من الطور الناتج.

عند إجراء عملية المطابقة للعينة المدروسة من المركب $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ تم الحصول على نسبة 100% للطور المرشح الذي تمت المطابقة معه وهذا يشير إلى أنه تم اصطناع المركب بنقاوة عالية وبدون وجود أطوار أخرى.

يوضح الشكل (5-9) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب الملدن عند الدرجة 875°C بعد معالجته ومطابقته من خلال برنامج Match3!



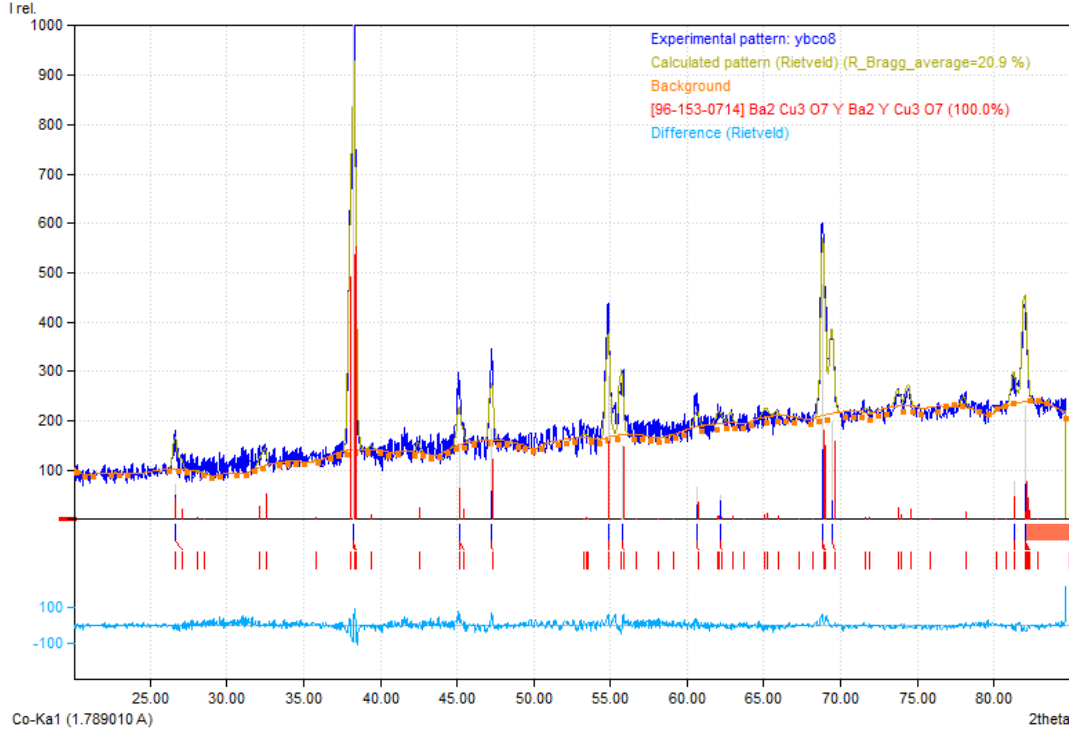
الشكل (5-9): نتائج المطابقة لعينة YBCO الملدنة عند الدرجة 875°C باستخدام برنامج Match3!.

يظهر الشكل (5-9) أنَّ المركَّب الملدن عند الدرجة 875°C يتطابق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم 1379-100-96 وأنَّ هذا الطور موجود بنسبة 100% في العينة بدون وجود أي أطوار تعود لمركَّبات أخرى أو للشوائب. يمكن النظر إلى عدد القمم التي تمَّت مطابقتها والطور المُطابق لكل قمة في التقرير النهائي لعملية المطابقة، ملحق (I)، وبمقارنة النتائج الحسابية للبنية البلورية في الفقرة (5-1-2-2) مع البطاقة المرجعية التي تمَّت معها المطابقة وجدنا أنَّ ثوابت الشبكة متقاربة بشكل كبير وبالتالي يمكن القول أنَّ الحسابات التجريبية للبنية البلورية للمركَّب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ تم إجراؤها حسابياً وتمَّت مطابقتها مما جعلنا نتأكَّد من صحَّة الحسابات.

يُظهر الشكل (5-9) أيضاً تحسينات Rietveld بمقياس رسم صغير (100, -100) مقارنة مع المقياس المأخوذ في الطيف التجريبي، إنَّ نعومة تحسينات Rietveld تجعلنا متأكِّدين من أنَّ الحسابات السابقة وعملية المطابقة صحيحة تماماً وأنَّ نسبة الطور النقي الذي يعود إلى المركَّب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ هي 100% من العينة.

بعد إجراء المطابقة للمركَّب YBCO الملدن عند الدرجة 875°C ، تمَّت مطابقة طيف الانعراج للمركَّب الملدن عند الدرجة 930°C ، للتأكَّد من حصول التحوُّل البلوري عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 930°C التي بناء عليها تمَّ إكمال عملية الاصطناع ورفع درجة حرارة التلدين إلى 930°C .

يوضَّح الشكل (5-10) طيف انعراج الأشعة السينية للمركَّب الملدن عند الدرجة 930°C بعد إجراء عملية المطابقة من خلال برنامج Match3!.



الشكل (5-10): نتائج المطابقة لعينة YBCO الملدنة عند الدرجة 930°C باستخدام برنامج Match3.

يظهر الشكل (5-10) أنّ المركّب الملدن عند الدرجة 930°C يتطابق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم 96-153-0714 وأنّ الطور المطابق في هذه المرة هو طور معيني قائم للمركّب YBCO موجود بنسبة 100% في العينة بدون وجود أي أطوار أخرى. يظهر التقرير النهائي في الملحق (I) التطابق بين الطور المعيني القائم مع بيانات انعراج العينة الملدنة عند الدرجة 930°C، وبمقارنة النتائج الحسابية للبنية البلورية في الفقرة (5-1-2-2) مع البطاقة المرجعية التي تمتّ معها المطابقة نجد أنّ ثابّت الشبكة متقاربة بشكل كبير وبالتالي يمكن القول أنّ الحسابات التجريبية للبنية البلورية للمركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ صحيحة.

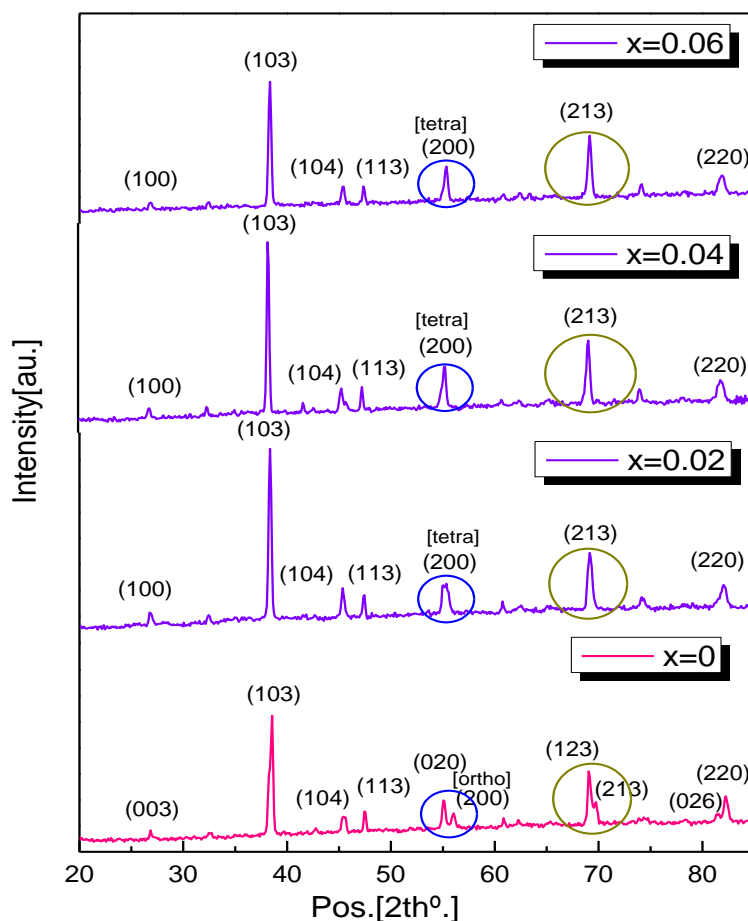
استناداً للعديد من الدراسات التجريبية وبالعودة إلى قاعدة البيانات المرجعية في برنامج Match3! وإجراء عدّة مطابقات لعينات تجريبية ملدنة عند درجتَي الحرارة 875°C و 930°C لأزمنة مختلفة يمكن استنتاج أنّ رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 930°C جعلت نسبة محتوى الأكسجين تقترب من الـ 7 ويتحوّل عندها المركّب من بنيته الرباعية إلى البنية المعينية القائمة ويبدى عندئذ صفة الناقلية الفائقة. وبالتالي يمكن القول أنّ برنامج Match3! قد ساعد كثيراً بترجيح البنية البلورية لعينات الـ YBCO المحضّرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة وتحديد هوية المركّب المدروس.

4-2-1-5 دراسة تأثير استبدال الكوبالت بالنحاس على الخصائص البنيوية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ *Study of the Effect of Co-Substitution on the Structural Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

تم إجراء العديد من الدراسات التجريبية عن إضافة عناصر مختلفة من الجدول الدوري إلى الجملة $RE Ba_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ ؛ حيث RE : عنصر ترابي نادر و M : عنصر معدني، لدراسة تأثيرها على الخصائص البنيوية وبشكل خاص الانتقال الطوري من البنية المعينية القائمة إلى البنية الرباعية " الانتقال $O \rightarrow T$ " بالإضافة إلى تأثيرها على الخصائص الكهربائية (درجة حرارة التحول) بغية الحصول على تفسير حاسم لآلية الناقلية الفائقة في المركبات فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة (HTSC). تمّ في البداية محاولة استبدال الإتريوم بالعناصر الترابية النادرة ($RE = (Sm, Gd, Dy \dots)$ ولم يُلاحظ تغيرات معتبرة في درجة حرارة التحول للنواقل الفائقة حيث بقيت درجة حرارة التحول حوالي $90^\circ K$ ، باستثناء العناصر (تريبوم Tb, سيريوم Ce, برامسيدوميوم Pr) التي ألغت صفة الناقلية الفائقة في هذه المركبات. كما تمّ استبدال بعض المعادن القلوية الترابية مثل الكالسيوم Ca والسترانسيوم Sr بذرة الباريوم Ba ونتج عن هذا تناقص في درجة حرارة التحول. وتمّ التوصل من النتائج التجريبية أنّ استبدال معدن انتقالي مثل ($Co -$) ($Fe - Ni - Zn \dots$) أو أي عنصر معدني غير انتقالي ($Ga - Al \dots$) بمواقع النحاس Cu ينتج أيضاً تناقص في درجة حرارة التحول. بشكل عام تستبدل كاتيونات العناصر ثنائية التكافؤ بشكل مفضّل مواقع النحاس $Cu(2)$ بينما تفضّل كاتيونات العناصر ثلاثية التكافؤ الاستبدال مع المواقع $Cu(1)$ للنحاس.

من وجهة نظر بنيوية وُجد أنّ استبدال موقع $Cu(1)$ (موقع $Cu(1)$ موضّح في الشكل (3-6)) قد يحرّض الانتقال $O \rightarrow T$ مع زيادة نسبة الاستبدال بعكس ما لوحظ عند استبدال مواقع $Cu(2)$ بعدم حدوث الانتقال $O \rightarrow T$ وإنما تحافظ البنية على حالتها المعينية القائمة حتّى عند تراكيز الاستبدال العالية واحتفاظ الأكسجين في البنية على ترتيب مواقع الشاغرة $O(5)$ والمملوءة $O(1)$ أكّد ماتمّ التوصل إليه [111,110,109,108] يتمتع كاتيون عنصر الكوبالت بخصائص مغناطيسية ونصف قطر شاردي أصغر من نصف القطر الشاردي للنحاس $r_{Cu^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Co^{3+}} = 0.63 \text{ \AA}$ بالإضافة إلى أنّه يملك عدد أكسدة متغيّر $+2, +3$ لذا تمّ استخدامه في هذه الدراسة ليستبدل عنصر النحاس.

تم دراسة الخصائص البنيوية لمركبات المحلول الصلب الجزئي عند استبدال الكوبالت بالنحاس في مركب الـ YBCO النقي استبدالاً جزئياً بنسب لاستكيومترية مختلفة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ حيث $x = 0.02, 0.04, 0.06$ والملدنة عند الدرجة 930°C لمعرفة تأثير الاستبدال على الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. يبين الشكل (5-10) لأطياف انعراج الأشعة السينية للمركبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب ومقارنتها بطيف انعراج الأشعة السينية للمركب النقي.



الشكل (5-11): أطياف انعراج الأشعة السينية لمركبات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ عند استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب مختلفة والملدنة عند درجة الحرارة 930°C .

تبيّن أطياف انعراج الأشعة السينية للمركّبات المحضّرة أنّ استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب لاستكيومتريّة $x \geq 0.02$ يؤدي إلى حدوث تحوّل بلّوري من البنية المعينية القائمة إلى البنية الرباعي $O \rightarrow T$ يزداد وضوحاً مع ازدياد النسبة x مما يُفقد المركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ خصائصه الفائقة الناقلية.

لذا تمّت دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية للمركّبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل نسب الاستبدال المختلفة لدراسة التحوّل البلّوري $O \rightarrow T$.

بمقارنة أطياف الانعراج في الشكل (5-11) التي تمّ الحصول عليها مع البطاقات المرجعية (96-100-1456) (96-100-1433) في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 تبيّن أنّ المركّب النقي يتبلور وفق بنية معينية قائمة بينما تعاني المركّبات المشابة بالكوبالت من تحوّل تدريجي إلى نمط التبلور الرباعي مبتعداً عن التبلور المعيني القائم بزيادة نسبة الكوبالت، حيث نلاحظ اندماج بعض القمم التي تعود إلى المركّب النقي ذو البنية المعينية القائمة الذي تمّت مطابقته مع البطاقة المرجعية (96-100-1456) بشكل تدريجي مع قمم مجاورة لها.

لدى مطابقة هذه القمم مع البطاقة (96-100-1433) تبيّن أنّ المركّب المحضّر عند نسب استبدال مختلفة للكوبالت يتبلور وفق بنية رباعية. تبيّن أيضاً من المقارنة أنّ المركّبات تنتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $P4/mmm(123)$.

لم يلاحظ من الشكل (5-11) وجود أي أطوار تعود إلى أكسيد الكوبالت أو أيّاً من مركّباته مما يؤكّد أنّ الكوبالت حلّ محلّ النحاس في مركّب الـ YBCO [116,115,114,113,112].

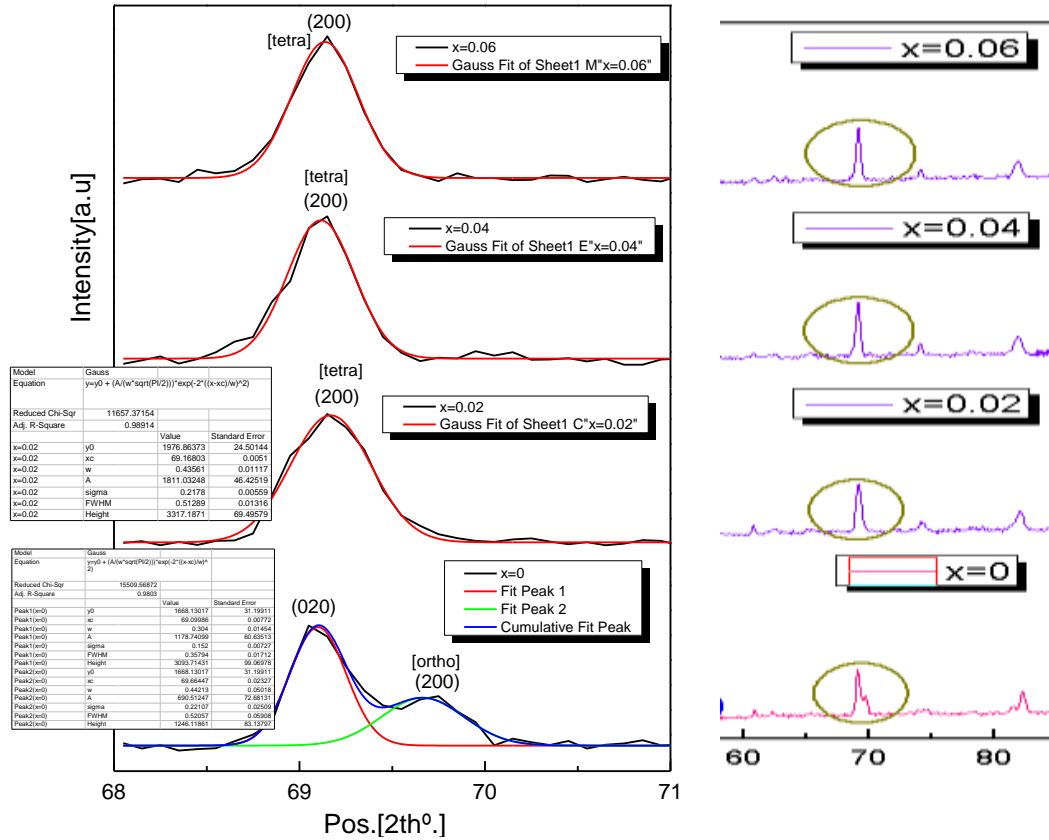
يعرض الجدول (5-10) قيم كلاً من 2θ وقرائن ميلر لمركّبات المحلول الصلب المحضّرة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ والمُلدنة عند الدرجة 930°C .

الجدول (10-5): قيم كل من 2θ و (hkl) لمركبات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم x المختلفة (0.02, 0.04, 0.06) والملائمة عند الدرجة 930°C .

$x = 0$		$x = 0.02$		$x = 0.04$		$x = 0.06$	
hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$
003	26.95	100	26.74	100	26.77	100	26.8
103	38.33	103	38.3	103	38.23	103	38.29
104	45.21	104	45.31	104	45.29	104	45.34
113	47.35	113	47.36	113	47.29	113	47.32
020	54.89	200	54.98	200	55.25	200	55.28
200	55.9	ortho 200	55.28				
123	68.93	213	69.11	213	69.07	213	69.1
213	69.76						
026	81.45	220	81.99	220	81.81	220	81.84
220	82.35						

تم إجراء عملية محاكاة Fitting لبيانات الأشعة السينية لتوضيح تغير مواقع القمم وانزياحها تدريجياً عند حصول التحول البلوري $O \rightarrow T$. يبين الشكل (12-5) عملية المحاكاة لأحد القمم التي أبدت تغيراً واضحاً عند التحول البلوري $O \rightarrow T$ حيث نلاحظ اندماج القمتين $2\theta = 69.09^\circ, 69.66^\circ$ للمركب النقي لتصبحان قمة واحدة عند الزاوية $2\theta = 69.168^\circ$. بزيادة نسبة الكوبالت تتابع القمة بالاندماج تدريجياً مع انزياح صغير لتأخذ مواقع جديدة عند الزوايا $2\theta = 69.115^\circ$ ثم $2\theta = 69.137^\circ$. تؤكد المواقع الجديدة للقمم البنية الرباعية للمركبات التي تم فيها استبدال الكوبالت بالنحاس. وبالتالي يمكن القول أن وجود القمتين المنفصلتين يدل على نمط التبلور المعيني القائم للمركب في حين يدل اندماج القمتين (200) و (020) أن ثابته الشبكة

a و b يقتربان من نفس الطول مما يقترح تغيير في التناظر البلوري وبشكل أدق يمكن القول أن البنية البلورية للمركب انتقلت من الطور المعيني القائم إلى الطور الرباعي نتيجة استبدال الكوبالت بالنحاس رغم أن درجة حرارة التلدين 930°C هي درجة حرارة تحوّل مركب الـ YBCO النقي إلى بنيته المعينية القائمة [37,118,117].



الشكل(5-12): عملية محاكاة غاوسية لقمم الانتعرج ضمن المجال الزاوي $(68 - 71)^{\circ}$ للمركب

$YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ ، حيث نلاحظ اندماج القمم وإزاحتها مع زيادة النسبة x .

يوضّح الجدول (5-11) مواقع القمم $2\theta^{\circ}$ والتعريض FWHM والشدة النسبية Int% للقمم التي تمّ الحصول عليها من خلال عملية المحاكاة الغاوسية Gauss Fitting لأطياف انعراج الأشعة السينية ضمن مجال زاوي $2\theta = (68^{\circ} - 71^{\circ})$.

الجدول (5-11): مواقع القمم $2\theta^\circ$ والتعريض FWHM والشدة النسبية Int% التي تم الحصول عليها باستخدام المحاكاة الغاوسية للقمم.

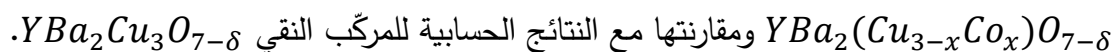
Fitting sample	$2\theta^\circ$	FWHM	Int%	R-square
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	69.09	0.357	30.9	0.980
	69.66	0.52	12.4	
$YBa_2(Cu_{2.98}Co_{0.02})O_{7-\delta}$	69.168	0.51	33.17	0.989
$YBa_2(Cu_{2.96}Co_{0.04})O_{7-\delta}$	69.115	0.426	36.09	0.982
$YBa_2(Cu_{2.94}Co_{0.06})O_{7-\delta}$	69.137	0.422	34.81	0.991

يؤكد الانتقال الطوري $O \rightarrow T$ أنّ الكوبالت يستبدل النحاس الموجود في الموقع $Cu(1)$. يمكن أن يعزى الانتقال الطوري $O \rightarrow T$ إلى سببين.

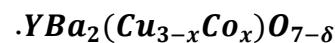
- السبب الأول: امتصاص الأكسجين نتيجة استبدال الكوبالت للموقع $Cu(1)$ وبالتالي انشغال المواقع $O(5)$ مما يجعلنا نتوقع محتوى أكسجين أعلى من 7. يحدث امتصاص الأكسجين لأن أيونات الكوبالت Co^{3+} تفضل إحاطة ثمانية الوجوه وبالتالي امتصاص أكسجين أكثر.
- السبب الثاني: اختلاف ترتيب مواقع انشغال الأكسجين $O(1)$ و $O(5)$ في مستوى القاعدة عند استبدال الكوبالت في الموقع $Cu(1)$ مما ينتج عنه الانتقال الطوري $O \rightarrow T$ [116,115,114,113,112].

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ (1.4). ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d_{hkl} التي تعطى بالعلاقات (5.5)، (4.5) في حالة البنية البلورية الرباعية والبنية المعينية القائمة على الترتيب. تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً

من العلاقة (2.5). يبين الجدول (12-5) قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمحاليل الصلبة

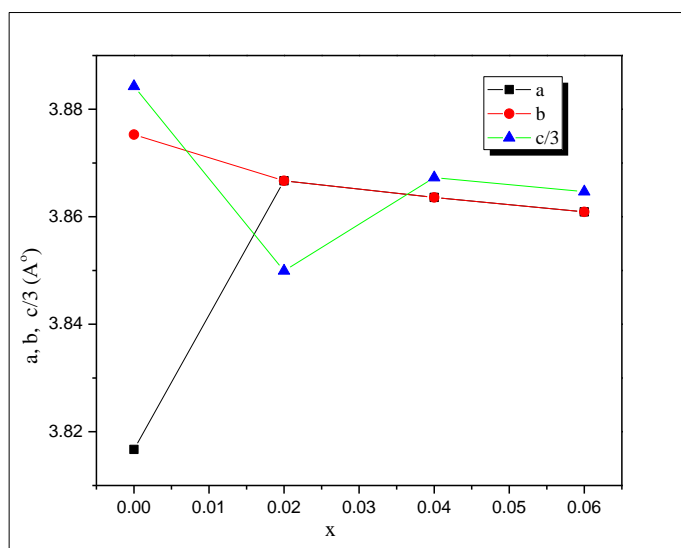


الجدول (12-5): قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لمركب YBCO النقي وللمحاليل الصلبة المحضرة

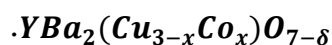


<i>substitution ratio (x)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>V(Å)³</i>	<i>Ref.</i>
0.0	3.8167	3.8753	11.6528	172.35	<i>This work</i>
0.02	3.8667	3.8667	11.5498	172.68	<i>This work</i>
0.04	3.8636	3.8636	11.6019	173.19	<i>This work</i>
0.06	3.8609	3.8609	11.5940	172.83	<i>This work</i>
0.0	3.8197	3.8873	11.6505	-	[25]
0.04	3.8615	3.8615	11.6635	-	[25]

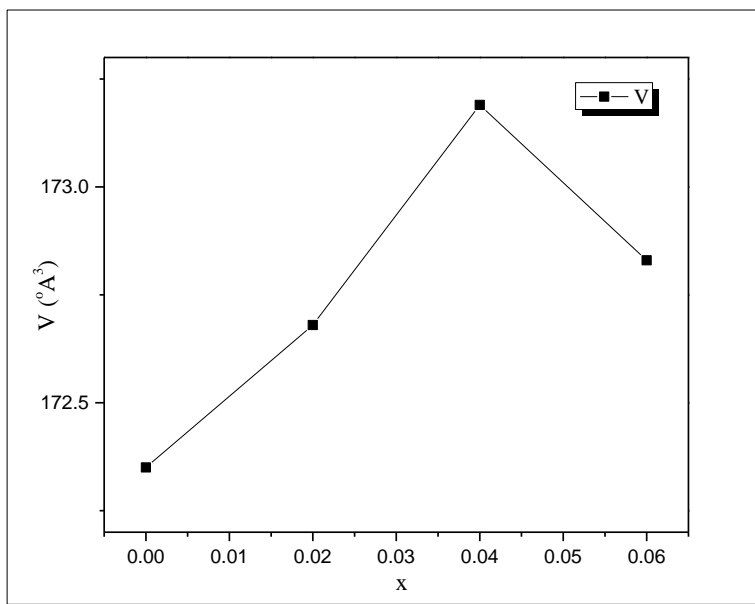
يبين الشكل (13-5) العلاقة بين ثوابت الشبكة a, b والنسبة الستيكومترية للكوبالت x .



الشكل (13-5): العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية ونسبة الاستبدال بالكوبالت في المركبات



نلاحظ حدوث تغير مفاجئ في ثابتي الشبكة البلورية a و b عند أول نسبة استبدال لاستيكيومترية $x = 0.02$ نتيجة عدم استقرار البنية أثناء حدوث التحول الطوري $O \rightarrow T$ [25]. بعد هذه النسبة يصبح التغير في ثوابت الشبكة البلورية طفيفاً نتيجة استقرار البنية الرباعية للمحلول الصلب. يبين الشكل (5-14) تغيرات حجم وحدة الخلية في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ تبعاً لنسبة الاستبدال x .



الشكل (5-14): تغيرات حجم وحدة الخلية للمحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ تبعاً لنسبة الاستبدال x وبالاعتماد على قيم ثابت الشبكة c تم حساب محتوى الأكسجين في المركبات المحضرة باستبدال الكوبالت بالنحاس باستخدام العلاقة التجريبية الآتية [38,106]

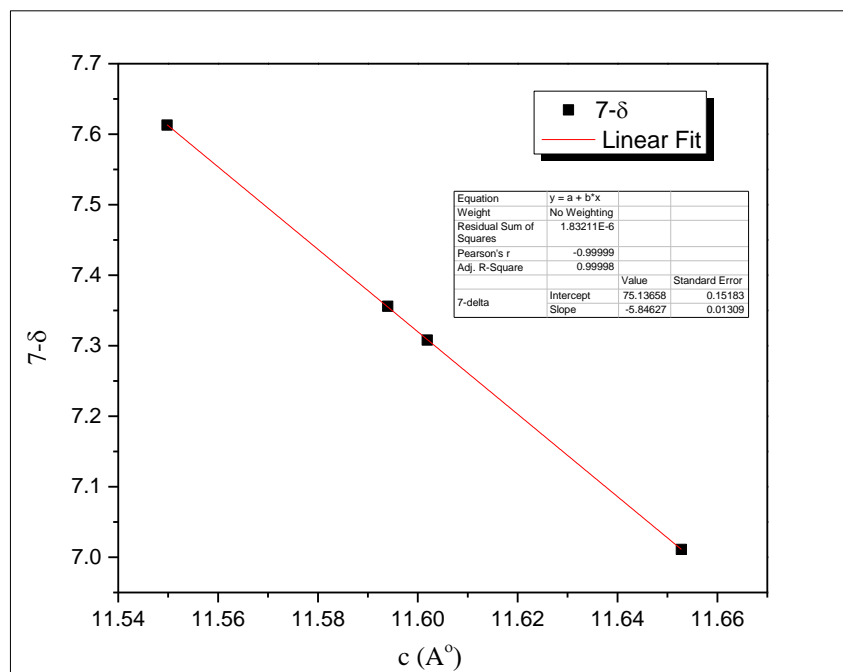
$$7 - \delta = 75.25 - 5.856 c \quad (5.7)$$

حيث c ثابت الشبكة على طول المحور z . يبين الجدول (5-13) قيم محتوى الأكسجين المحسوبة من أجل المحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ المذونة عند الدرجة 930°C ومقارنتها مع محتوى الأكسجين في المركب النقي.

الجدول (5-13): قيم محتوى الأكسجين في المركب النقي والمحاليل الصلبة الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب مختلفة.

substitution ratio (x)	0	0.02	0.04	0.06
محتوى الأكسجين $7 - \delta$				
Oxygen content	7.011	7.613	7.308	7.356

يبين الشكل (5-15) تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c لمركبات المحلول الصلب الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس.



الشكل (5-15): تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c للمركبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ عند نسب متغيرة لـ x .

نلاحظ من الشكل أنّ محتوى الأكسجين يتناقص مع زيادة ثابت الشبكة c . كانت قيم محتوى الأكسجين أعلى من 7 لكل النسب الاستيكيومترية المدروسة مما يؤكد أنّنا ضمن منطقة الإشابة العالية وأنّ سبب التحوّل الطوري $O \rightarrow T$ الناتج عن استبدال الكوبالت بالنحاس في جملة الـ $YBCO$ هو امتصاص الأكسجين وانشغال المواقع $O(5)$ التي تكون شاغرة في $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وبالتالي يصبح $a = b$.

تمّ إجراء محاكاة خطية لتغيرات $7 - \delta$ بدلالة c وتبيّن أنّ العلاقة التي تتوافق مع المعطيات التجريبية هي:

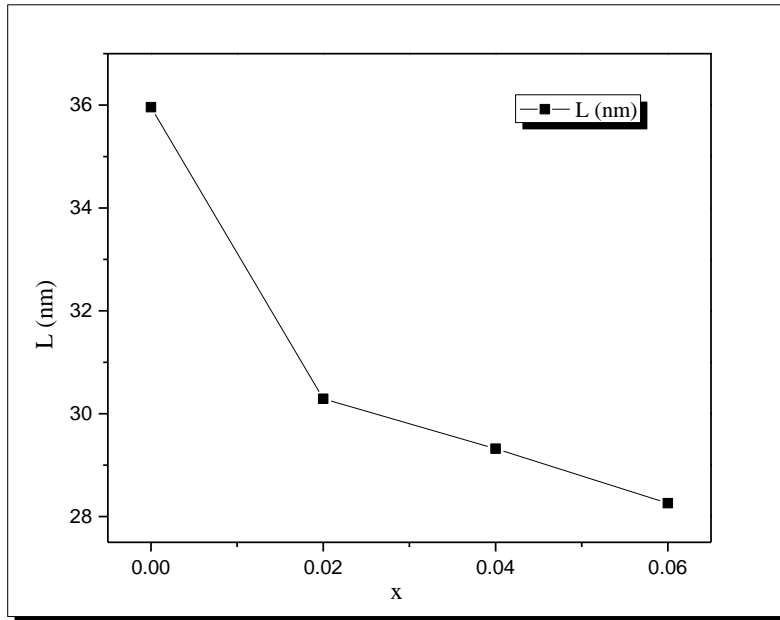
$$7 - \delta = 75.14 - 5.846 c \quad (5.8)$$

تم حساب حجم الحبيبات البلورية في المركبات المحضّرة من علاقة ديبي - شرر Scherrer's formula المعطاة بالعلاقة (2.5) بيّن الجدول (5-14) القيم التجريبية المحسوبة لحجم الحبيبات البلورية من أجل قيم x المختلفة.

الجدول (14-5): تابعة حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ والمُلْدَن عند الدرجة 930°C

substitution ratio (x)	0	0.02	0.04	0.06
L (nm)	35.96	30.29	29.32	28.26

يبين الشكل (16-5) تابعة حجم الحبيبات للنسبة x في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$.



الشكل (16-5): تابعة حجم الحبيبات للنسبة x في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$.

نلاحظ من الشكل تناقص حجم الحبيبات مع زيادة النسبة الاستيكيومترية للكوبالت في المركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$. يمكن أن يعزى ذلك إلى اختلاف أنصاف الأقطار الشاردية للكوبالت والنحاس وبالتالي زيادة الحدود الحبيبية وتناقص حجم الحبيبات.

5-2-1-5 دراسة تأثير الإشابة بمركب منغنيت النحاس $CuMn_2O_4$ على الخصائص البنيوية للمركب

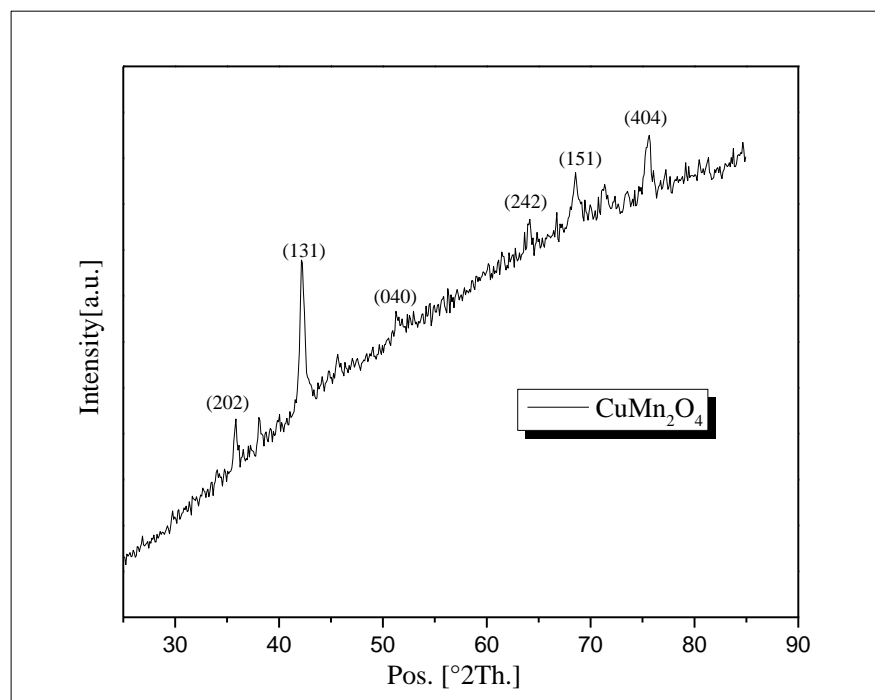


Study of the Effect of $CuMn_2O_4$ Doping on the Structural Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

تم دراسة تأثير الإشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ على الخصائص البنيوية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية من أجل نسب وزنية مختلفة (0.1, 0.3, 1, 3)%. تم أخذ نسب إشابة مختلفة بهدف معرفة النسبة الأدق التي تحافظ على البنية المعينية للمركب نظراً لكون أن خاصية الناقلية الفائقة ارتبطت ارتباط وثيق بالطور المعيني القائم واختفت في الطور الرباعي كما وجدنا سابقاً عند استبدال الكوبالت بالنحاس.

1-5-2-1-5 دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CuMn_2O_4$

تمت دراسة البنية البلورية لمركب منغنيت النحاس الملدن عند الدرجة $950^\circ C$. يبين الشكل (5-17) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة $950^\circ C$.



الشكل (5-17): طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuMn_2O_4$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند الدرجة $950^\circ C$

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بمقارنة مواقع القمم وشذاتها في الطيف التجريبي مع البطاقة المرجعية (96-154-1598) في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019. تبين أن المركب $CuMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية المكعبية متمركزة الوجوه FCC من نمط السباينل وينتمي للمجموعة الفراغية $Fd\bar{3}m$.
تم حساب قيم البعد بين المستويات البلورية d بعد تحديد زوايا الانعراج θ من الطيف الموضح في الشكل (17-5) باستخدام قانون براغ (1.4)، ثم حسبت ثوابت الشبكة البلورية من العلاقة (1.5) الموافقة لنمط التبلور المكعبي. يبين الجدول (15-5) قيم زوايا الانعراج لمركب منغنيت النحاس $CuMn_2O_4$ والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر.

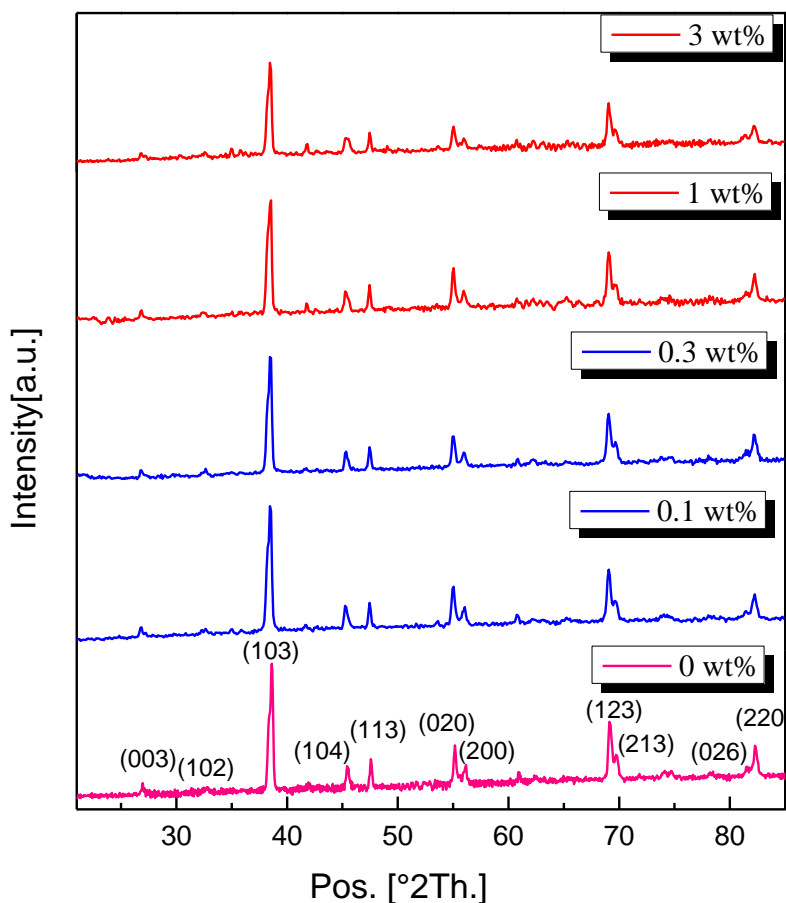
الجدول (15-5): قيم $2\theta^\circ$ والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر للمركب $CuMn_2O_4$

$CuMn_2O_4$		T=950°C		6		
		hour				
Peak	$2\theta^\circ$	θ°	Int	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl
1	35.560	17.78	259.4	2.9276	2.929	202
2	41.960	20.98	1000	2.4969	2.498	131
3	51.000	25.5	208.9	2.0766	2.077	040
4	63.770	31.885	82.3	1.6924	1.693	242
5	68.240	34.12	271.2	1.5937	1.594	151
6	75.19	37.595	378	1.4653	1.466	404
$a=8.2884 A^\circ$						

تمّ حساب حجم الخلية الأساسية بعد حساب ثابت الشبكة البلورية لبنية المركب المكعبي من العلاقة (1.5). كانت قيمة حجم الخلية الأساسية مساوية لـ: $569.39 A^\circ^3$. تتوافق هذه القيمة التي تمّ الحصول عليها لحجم الخلية الأساسية مع البطاقة المرجعية (96-154-1598).

2-5-2-1-5 دراسة الخصائص البنيوية للمركبات المشابة بمنغنيت النحاس $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$

يبين الشكل (18-5) أطياف انعراج الأشعة السينية للتركيبة $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب ومقارنتها بمخطط انعراج الأشعة السينية للمركب النقي.



الشكل (18-5): أطياف انعراج الأشعة السينية للتركيبة المشابة بمركب CMO بنسب مئوية مختلفة والمعدنة عند درجة الحرارة 930°C .

بمقارنة أطياف الانعراج في الشكل (18-5) التي تم الحصول عليها مع البطاقة المرجعية (96-100-1456) في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 تبين أن المركب النقي يتبلور وفق بنية معينة قائمة وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Pmmm$. نلاحظ من الشكل (18-5) أيضاً أن عدد ومواقع القمم التابعة للمركبات المشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ لم يتغير مع زيادة نسبة المركب $CuMn_2O_4$ في تركيب المركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حتى النسبة $3\text{wt}\%$ لدى مقارنة أطياف انعراج الأشعة السينية في الشكل (18-5) مع

البطاقة المرجعية المطابقة للمركب النقي (96-100-1456) تبين أن التراكيب المحضرة أيضاً تتبلور بنفس البنية السابقة وتنتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية ذاتها $Pmmm$.

نلاحظ أيضاً من الشكل (5-18) عند مقارنة أطراف انعراج الأشعة السينية السابقة مع البطاقة المرجعية للمركب $CuMn_2O_4$ (96-154-1598) أنه لا وجود لأطوار جديدة أو أطوار شائبة ويمكن القول أن الطور المعيني القائم للمركب هو الطور الوحيد الموجود من أجل جميع النسب الوزنية المحضرة بدون وجود أطوار أخرى.

إنّ عدم حدوث تحوّل طوري بلوري عند إثابة مركب الـ $YBCO$ بالمركب CMO يدلّ على أنّ المنغنيز استبدل النحاس في المواقع $Cu(2)$ في المستويات. يبين الجدول (5-16) قيم كل من 2θ وقرائن ميلر للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ الملدنة عند الدرجة 930°C من أجل نسب الإثابة المختلفة.

الجدول (5-16): قيم كل من 2θ و (hkl) للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ بنسب مختلفة (0.1%, 0.3%, 1%, 3%).

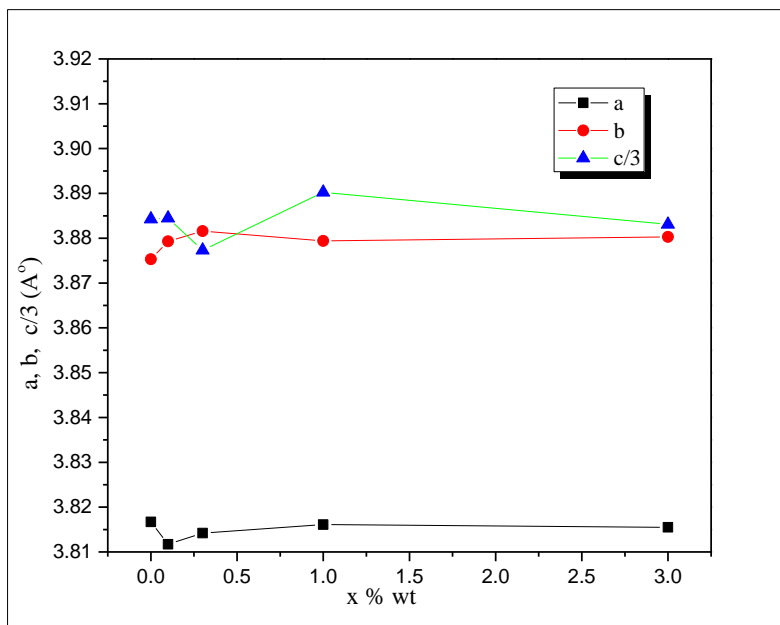
hkl	2θ $x = 0\text{wt}\%$	2θ $x = 0.1\text{wt}\%$	2θ $x = 0.3\text{wt}\%$	2θ $x = 1\text{wt}\%$	2θ $x = 3\text{wt}\%$
003	26.95	26.75	26.75	26.78	26.76
102	32.4	32.6	32.61	32.38	32.54
103	38.33	38.43	38.45	38.43	38.43
104	45.21	45.24	45.27	45.25	45.27
113	47.35	47.41	47.41	47.4	47.42
020	54.89	54.96	54.95	54.97	54.99
200	55.9	55.98	55.94	55.91	55.92
123	68.93	69.01	68.99	69.02	68.99
213	69.76	69.58	69.61	69.54	69.55
026	81.45	81.4	81.4	81.4	81.34
220	82.35	82.19	82.14	82.18	82.14

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ (1.4)، ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d_{hkl} الذي يعطى بالعلاقة (4.5) في حالة البنية البلورية المعينية القائمة. تم حساب حجم وحدة الخلية من العلاقة (2.5). يبين الجدول (17-5) قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ ومقارنتها مع النتائج الحسابية للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

الجدول (17-5): قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لمركب YBCO النقي وللتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.

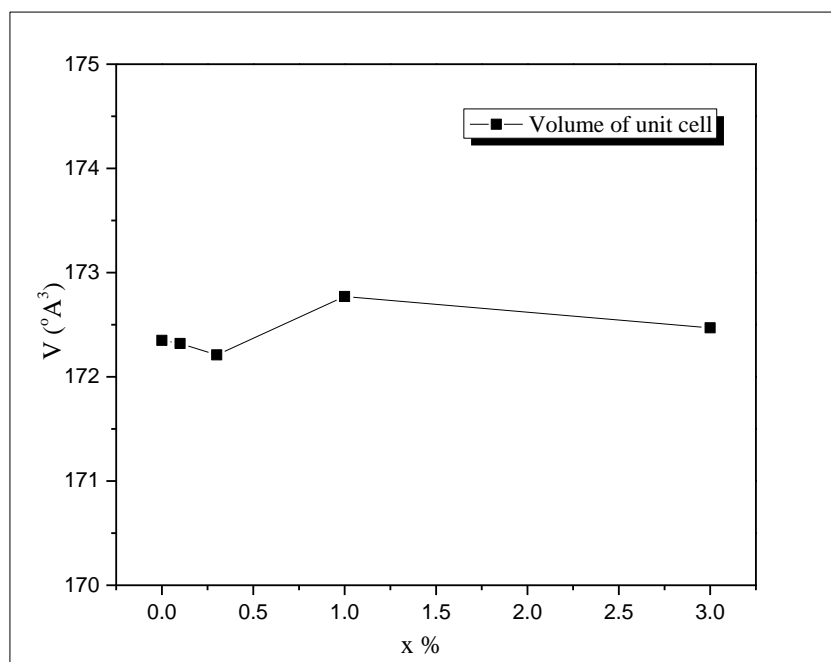
<i>CMO Addition (x = wt. %)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å)³</i>	<i>Ref.</i>
<i>YBCO</i>	3.8167	3.8753	11.6528	172.35	<i>This work</i>
0.1	3.8117	3.8793	11.6534	172.32	<i>This work</i>
0.3	3.8142	3.8816	11.6320	172.21	<i>This work</i>
1	3.8161	3.8794	11.6707	172.77	<i>This work</i>
3	3.8155	3.8803	11.6493	172.47	<i>This work</i>
<i>YBCO</i>	3.8224	3.8859	11.6785	173.47	[119]
YBCO(5wt% Mn)	3.8317	3.8866	11.6759	173.88	[119]

يبين الشكل (5-19) العلاقة بين ثوابت الشبكة $a, b, c/3$ ونسبة الإشابة x ، نلاحظ من خلال الشكل أن a و c ينقصان بشكل طفيف عند التراكيز المنخفضة في حين يزداد b عند هذه التراكيز بينما يكون حجم وحدة الخلية ثابتاً تقريباً.



الشكل (5-19): العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية ونسبة الإشابة في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.

يبين الشكل (5-20) تابعة حجم وحدة الخلية لنسبة الإشابة x للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.



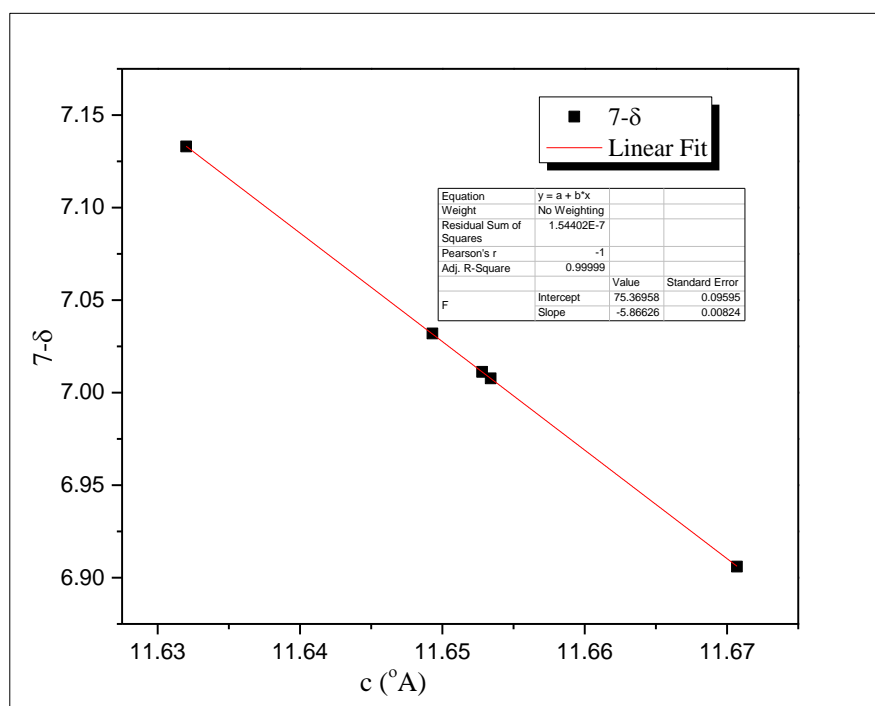
الشكل (5-20): تغيرات حجم وحدة الخلية للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ تبعاً لنسبة الإشابة x .

بالاعتماد على قيم ثابت الشبكة c تمّ حساب محتوى الأكسجين في التراكيب $YBCO(x \text{ wt\% CMO})$ باستخدام العلاقة التجريبية (7.5). يبيّن الجدول (5-18) قيم محتوى الأكسجين المحسوبة من أجل التراكيب $YBCO(x \text{ wt\% CMO})$ والمُلدّنة عند الدرجة 930°C ومقارنتها مع محتوى الأكسجين في المركّب النقي.

الجدول (5-18): قيم محتوى الأكسجين في المركّب النقي والتراكيب $YBCO(x\% \text{ CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.

substitution ratio $x\%$	0	0.1	0.3	1	3
محتوى الأكسجين $7 - \delta$	7.0112	7.0077	7.133	6.906	7.032
Oxygen content					

يبين الشكل (5-21) تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c للتراكيب $YBCO(x \text{ wt\% CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.



الشكل (5-21): تغير محتوى الأكسجين بدلالة ثابت الشبكة البلورية c للتراكيب $YBCO(x \text{ wt\% CMO})$ من أجل قيم x المختلفة.

تم إجراء محاكاة خطية لتغيرات $\delta - 7$ بدلالة c وتم الحصول على العلاقة التي تتوافق مع المعطيات التجريبية:

$$7 - \delta = 75.37 - 5.866 c \quad (5.9)$$

نلاحظ من الشكل (5-21) أنّ قيم محتوى الأكسجين كانت قريبة من 7 لكل نسب الإشابة المدروسة مما يؤكّد عدم حدوث الانتقال الطوري $O \rightarrow T$ وإنّما الإشابة بمنغنيت النحاس حافظت على استقرار محتوى الأكسجين وبالتالي حافظت البنية على نمط التبلور المعيني القائم من أجل جميع النسب. إنّ قيم محتوى الأكسجين لجميع العينات تؤكّد أيضاً أنها تملك صفة الناقلية الفائقة وأنها في بداية منطقة الاشابة العالية.

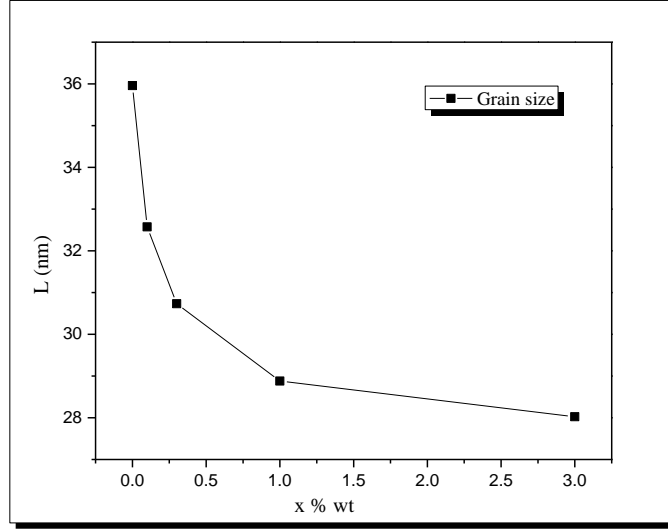
وُجد أيضاً أنّه طالما أنّ محتوى الأكسجين لجميع عينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب CMO كان قريباً من محتوى الأكسجين للمركّب النقي فإنّ هذا يقترح أنّ شوارد المنغنيز Mn في المركّب CMO لاتعمل على اضطراب مواقع الأكسجين المحيطة بسلاسل $Cu(1)$ وبالنتيجة أمكننا أن نقترح أنّ شوارد المنغنيز تستبدل النحاس عند المواقع $Cu(2)$ [120].

تم حساب حجم التبلور للحبيبات البلورية للمركّبات المحضّرة من علاقة ديبي - شرر (6.5). يبيّن الجدول (5-19) القيم التجريبية المحسوبة لحجم التبلور من أجل قيم x المختلفة.

الجدول (5-19): تابعة حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt\% } CMO)$ الملائمة عند الدرجة 930°C .

<i>CMO concentration</i> <i>x (%)</i>	0	0.1	0.3	1	3
<i>L (nm)</i>	35.96	32.575	30.733	28.88	28.025

يبيّن الشكل (5-22) تابعة حجم الحبيبات للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt\% } CMO)$.

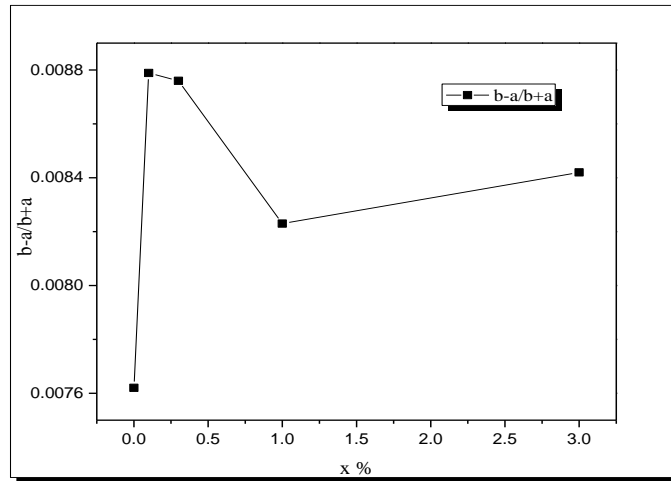


الشكل (5-22): تابعة حجم الحبيبات البلورية للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.

نلاحظ من الشكل تناقص حجم الحبيبات مع زيادة نسبة مركب CMO في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$. تم أيضاً حساب نسبة المعينية القائمة لكل نسب الإشابة في التراكيب من العلاقة:

$$\text{Orthorhombicity} = (b - a)/(b + a) \quad (5.10)$$

يبين الشكل (5-23) تغيرات نسبة المعينية القائمة في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل كل نسب الإشابة المدروسة.



الشكل (5-23): تابعة نسبة المعينية القائمة للنسبة x في التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$.

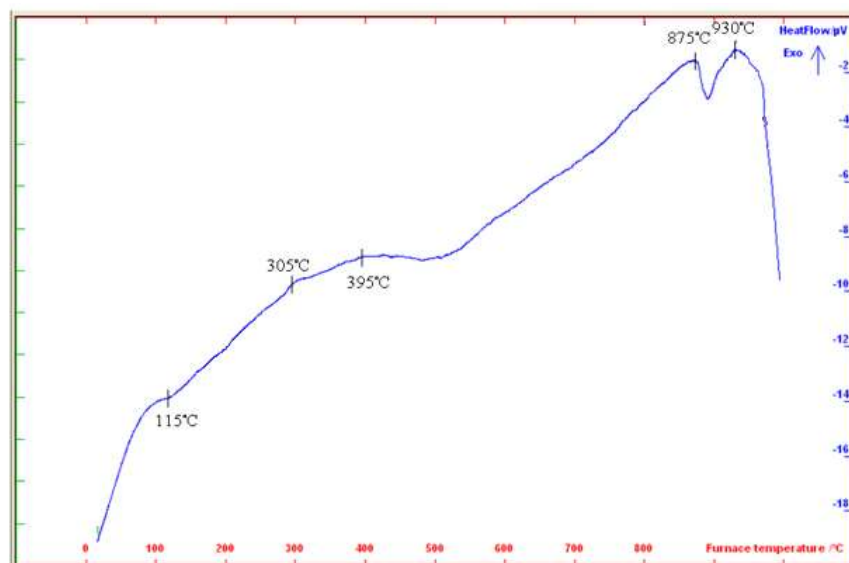
نلاحظ من الشكل (5-23) أنَّ نسبة المعينية القائمة تزداد عند نسب الإشابة المنخفضة ومن ثمّ تتناقص عند التراكيز الأعلى مما يؤكّد أنَّ العينات المحضّرة بنسب إشابة منخفضة أفضل من العينات المحضّرة عند التراكيز الأعلى من حيث ناقليتها الفائقة.

2-5 دراسة السلوك الحراري للمركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Study of Thermal Behavior of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

تم الحصول على منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للمركّب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ بتسخينه من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1000°C بسرعة تسخين قدرها $30^\circ\text{C}/\text{min}$ باستخدام مادة مرجعية (Reference) هي الألومينا $\alpha - Al_2O_3$ وفي جوّ من غاز النتروجين N_2 (غاز غير قابل للاشتعال وخامل) وبمعدّل تدفق مقداره 50 ml/min .

يبين الشكل (5-24) منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA للعينة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



الشكل (5-24): منحنى التحليل التفاضلي الحراري DTA للمركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA الموضّح في الشكل (5-24) أنَّ هناك فعل ماص للحرارة (endothermal) يوافق الدرجة 115°C يعود إلى التخلص من ماء الرطوبة من العينة، يشير الفعل الناشئ للحرارة (exothermal) عند الدرجة 305°C إلى بدء تفكّك أكسيد النحاس CuO (Tenorite) إلى Cu_2O .

(Cuprite) [100] في حين الفعل الناشئ عند الدرجة 395°C يدل على تحوّل كامل مسحوق النحاس CuO إلى Cu_2O [99]. يظهر منحنى التحليل الحراري التفاضلي أيضاً فعل ناشئ للحرارة عند الدرجة 875°C يدل على تشكّل المركّب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ وتشير القمة الناشئة عند الدرجة 930°C إلى التحوّل البلوري الحاصل على مركّب YBCO المتشكّل عند الدرجة 875°C من البنية الرباعية إلى البنية المعينية القائمة وهذا يتوافق مع النتيجة التي حصلنا عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية XRD ومن خلال عملية المطابقة في برنامج Match! بعد الدرجة 960°C يبدي المنحنى انخفاض حاد يشير ذلك إلى انصهار المركّب عند تلدينه إلى درجات أعلى من 960°C [121].

يوضّح الجدول (5-20) الأفعال الحرارية الحاصلة على العيّنة المدروسة من مركّب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ عند تسخينها ضمن المجال الحراري $0-1000^{\circ}\text{C}$ (الجدول (5-20) الأفعال الحرارية الحاصلة على مركّب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ عند درجات الحرارة المختلفة ضمن المجال الحراري $0-1000^{\circ}\text{C}$).

التفسير	نوعها	DTA peak	Heating $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from $0-1000^{\circ}\text{C}$ N_2 gas atmosphere
التخلص من الرطوبة	Endo	115°C	
تفكّك	Exo	305°C	
اكتمال التحوّل الطوري	Exo	395°C	
تشكّل	Exo	875°C	
تحوّل طوري	Exo	930°C	
انصهار	Endo	$< 960^{\circ}\text{C}$	

3-5 قياس المقاومة الكهربائية كتابع لدرجة الحرارة للمركبات الناتجة.

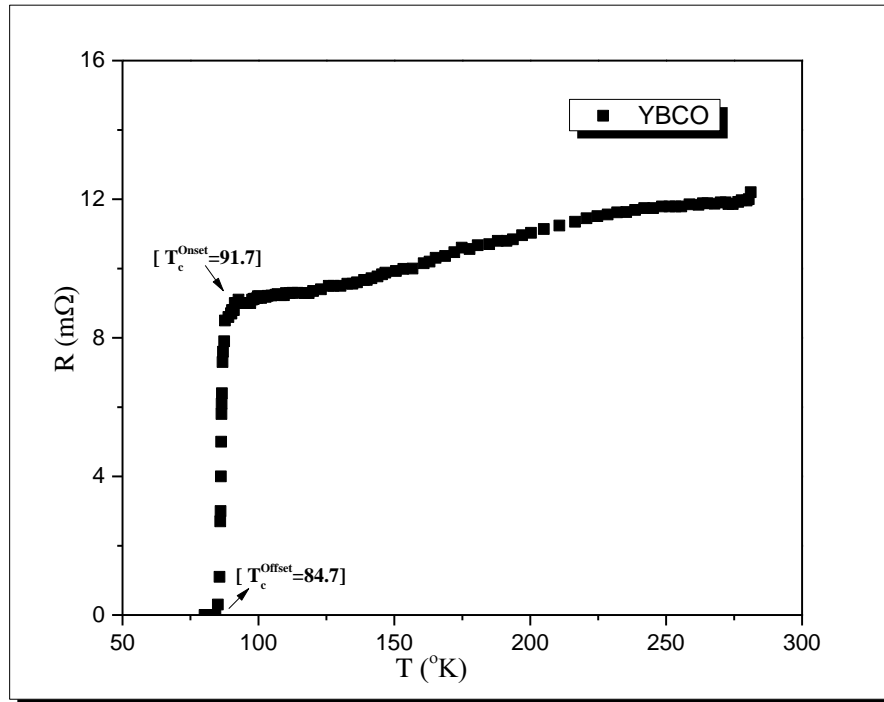
Measuring the Electrical Resistance as a Function of Temperature of the prepared compounds

تم دراسة تابعة المقاومة الكهربائية لدرجة الحرارة للمركبات المحضرة باستخدام جهاز قياس المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المنخفضة "درجة حرارة الآزوت السائل" والذي يعتمد على مبدأ القياس باستخدام النقاط الأربعة.

1-3-5 قياس المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ النقي.

Measurement of the Electrical Resistance of Pure $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

يبين الشكل (5-25) تغيرات المقاومة الكهربائية للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ كتابع لدرجة الحرارة T .



الشكل (5-25): تابعة المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

نلاحظ من الشكل (5-25) أنّ مركب YBCO النقي يسلك سلوك معدن عادي في الحالة العادية (فوق T_c)، تتناقص مقاومته مع انخفاض درجة الحرارة وفق العلاقة الآتية [23]:

$$R = R_0(1 + \alpha.T) \quad (5.11)$$

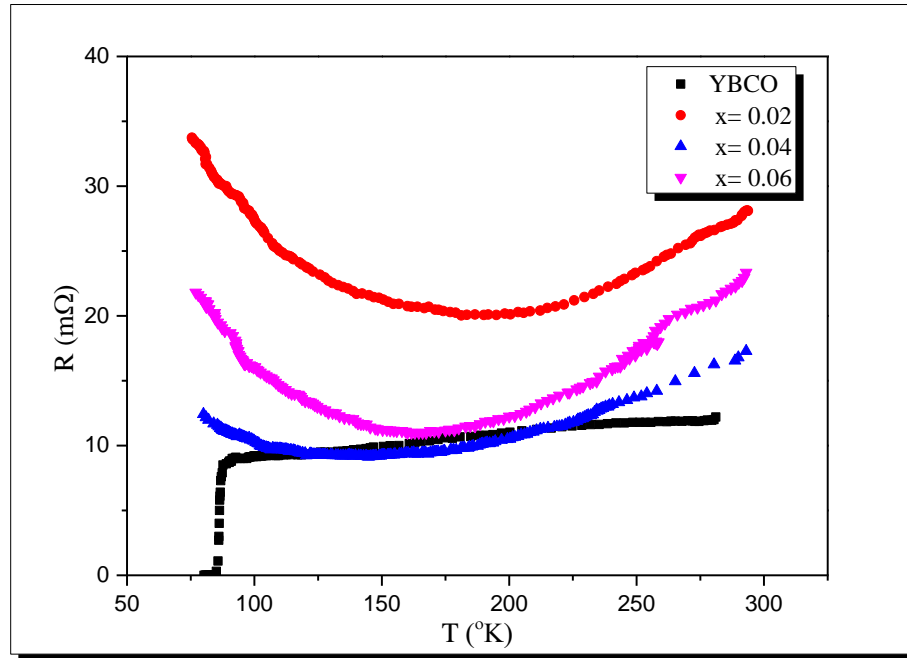
حيث: R المقاومة الكهربائية عند الدرجة T ، R_0 المقاومة الكهربائية عند درجة الصفر المطلق، T درجة الحرارة مقدرة بوحدة الكلفن، α المعامل الحراري للمادة.

نلاحظ أيضاً من الشكل (5-25) أنّ المقاومة تتناقص بشكل فجائي عند الدرجة $T_C^{Onset} = 91.7^\circ K$ وتتعدم عند الدرجة $T_C^{Offset} = 84.7^\circ K$ مما يؤكد أنّ المركّب النقي قد أصبح ناقل فائق ضمن درجة حرارة الآزوت السائل.

2-3-5 قياس المقاومة الكهربائية للمحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$

Measurement the Electrical Resistance of $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ Solid Solutions

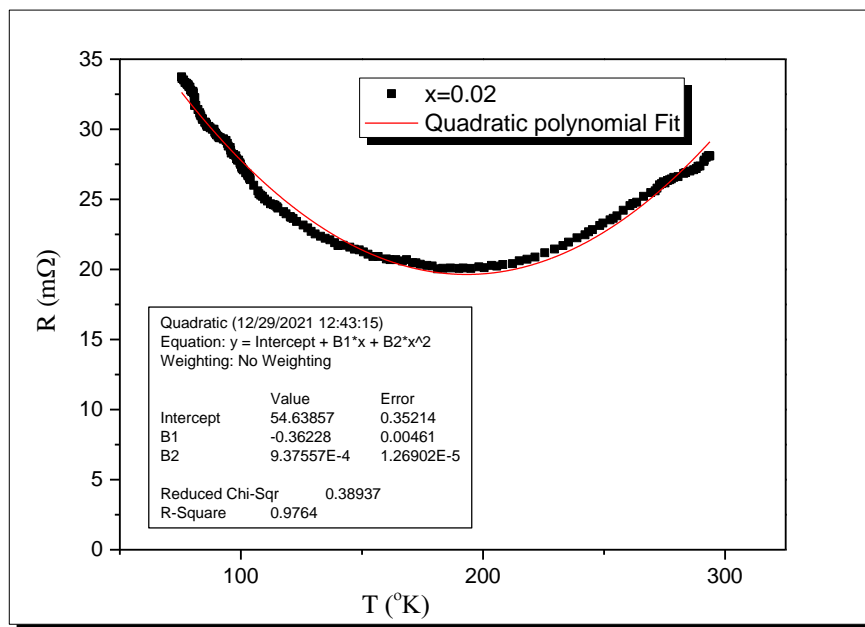
يبين الشكل (5-26) قياسات المقاومة الكهربائية للمركّب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و للمحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم x المختلفة.



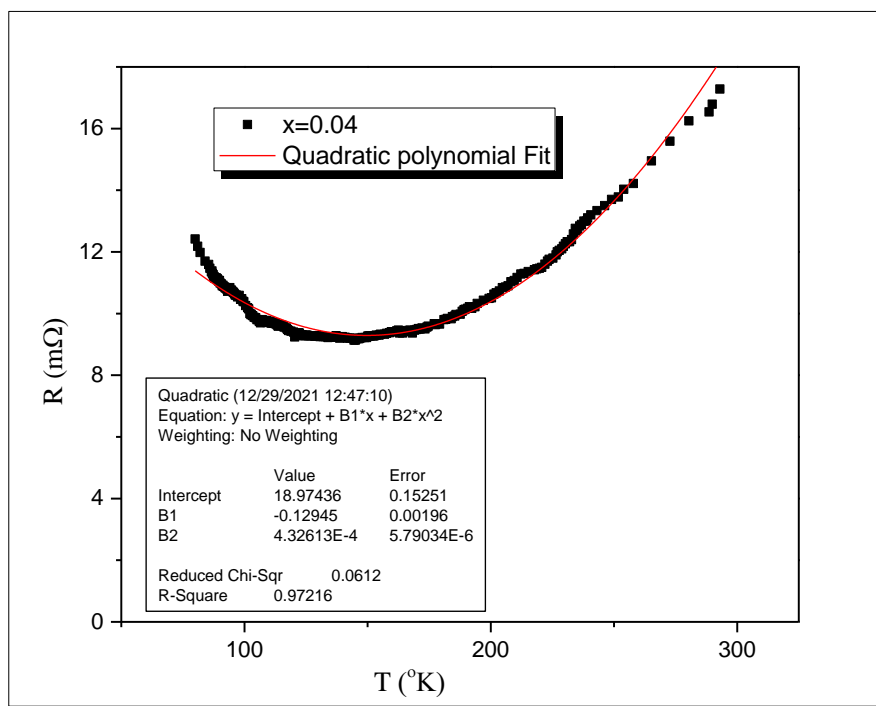
الشكل (5-26): تابعة المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركّب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و للمحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم x المختلفة ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.

نلاحظ من الشكل (5-26) أنَّ سلوك جميع عيّنات المحلول الصلب يختلف عن سلوك الناقل الفائق YBCO النقي. يشير تناقص المقاومة مع تناقص درجة الحرارة إلى سلوك معدني للعيّنات لكن دون حدوث تناقص في قيمة المقاومة إلى الصفر بالإضافة إلى أنها تعاني في الجزء الأخير من المجال الحراري المدروس من سلوك نصف ناقل [122]. يدلّ هذا السلوك على أنَّ المركّب فقد خاصيّة الناقلية الفائقة عند استبدال الكوبالت بالنحاس.

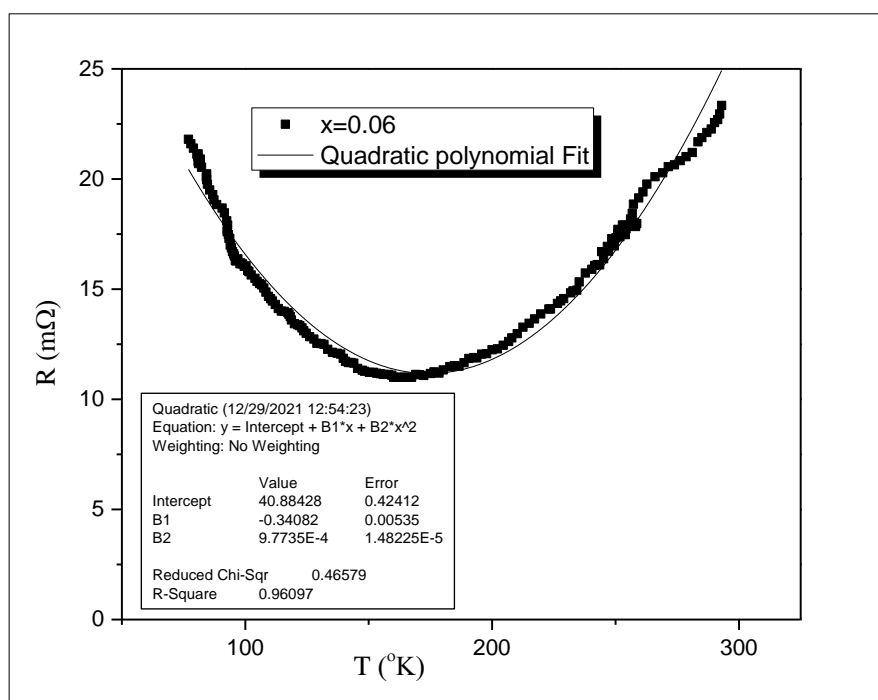
وجدنا أنَّ قيم محتوى الأكسجين لجميع عيّنات المحلول الصلب كانت أعلى من 7.3 وأنها توجد في منطقة الإشابة العالية ولكن ليست داخل قبة منطقة الناقلية الفائقة وفق المخطط الطوري المعطى في الشكل (3-9) وبالتالي يمكن القول أنَّ جميع عيّنات المحلول الصلب الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس تسلك سلوك سائل فيرمي (Fermi Liquid) والذي وفقه تتعلق المقاومة بدرجة الحرارة بالشكل $\rho \sim T + T^2$ [71]. لذا قمنا بإجراء محاكاة لبيانات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة لجميع عيّنات المحلول الصلب كتابع من الدرجة الثانية. تبيّن الأشكال (5-27)، (5-28)، (5-29) عملية المحاكاة للمنحنيات البيانية لسلوك المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة المختلفة لعيّنات المحلول الصلب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل قيم $x = 0.02, 0.04, 0.06$.



الشكل (5-27): محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركّب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.02$.



الشكل (5-28): محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.04$.



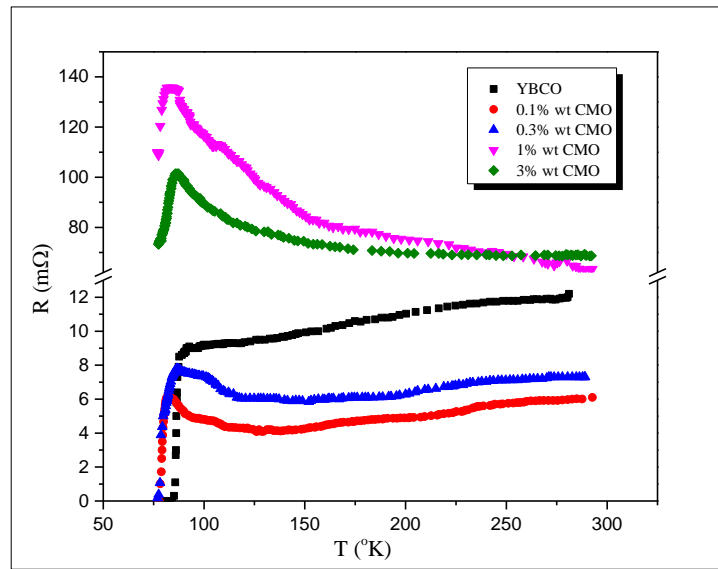
الشكل (5-29): محاكاة سلوك المقاومة الكهربائية للمركب $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ من أجل $x = 0.06$.

أعطت نتائج المحاكاة توافقاً جيداً للنتائج التجريبية مع العلاقة الرياضية مما يوكد صحة فرضنا بأننا ضمن منطقة سائل فيرمي. يؤكد ذلك أن أي عينة من عينات المحلول الصلب لم تبدي تناقص في قيمة المقاومة الكهربائية عند درجة حرارة تحول المركب النقي وإنما ازدادت المقاومة الكهربائية وأصبح سلوكها قريب من سلوك العازل وبالتالي يمكن القول أن جميع مركبات المحلول الصلب لا تبدي ناقلية فائقة نتيجة التحول الطوري البنيوي $O \rightarrow T$ الذي تعرضت له البنية البلورية مع زيادة نسبة x .

3-3-5 قياس المقاومة الكهربائية للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$

Measurement of the Electrical Resistance of $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ Composites

تبدي المركبات المشابة بالمنغنيز عادة ناقلية فائقة عند درجات حرارة أكبر من $90^\circ K$ [123]، حيث تحافظ هذه المركبات على بنيتها المعينية القائمة التي ترافقت بظهور صفة الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة العالية. إلا أن درجة حرارة تحول هذه المركبات تتناقص مع زيادة نسبة الإشابة بالمنغنيز بالإضافة إلى أنها تظهر مرحلة حرجية (سلوك غير اعتيادي) خلال انتقالها إلى حالة الناقلية الفائقة [124]. يبين الشكل (5-30) تغيرات المقاومة الكهربائية للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابة $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ كتابع لدرجة الحرارة T من أجل قيم x المختلفة.



الشكل (5-30): تابعة المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و للتراكيب

$YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ من أجل قيم x المختلفة ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.

نلاحظ من الشكل (5-30) أنَّ التراكيب المشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ بنسب $0 \leq x \leq 0.3\%$ تبدي صفة الناقلية الفائقة كما في حالة المركب النقي ولن تؤثر الإشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ على T_c كثيراً وإنما بقيت قيمها قريبة من قيم T_c للمركب النقي. يمكن أن يعزى ذلك إلى أنَّ المنغنيز استبدل مواقع $Cu(2)$ في مستويات النحاس بدلاً من استبدال المواقع $Cu(1)$ وهذا الاستبدال عادة لا يؤثر على التركيب البلوري للناقل الفائق النقي وبالتالي لا يوجد أي دليل لحدوث التحول الطوري $O \rightarrow T$ [120].

نلاحظ أيضاً من قياسات $(R - T)$ للتراكيب المشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ أنَّ مقاومة الحالة العادية تزداد مع زيادة محتوى المنغنيز من أجل نسب الإشابة العالية ومن المحتمل أنَّ هذه الزيادة تعود إلى تشتت حوامل الشحنة بسبب الانحلالية الضعيفة للمنغنيز في المركب YBCO، بالإضافة إلى أنَّ السلوك المعدني لجميع العينات المشابة بالمنغنيز ينقص مع زيادة محتوى المنغنيز ويمكن أن نرى ذلك من خلال قيم الميل للأجزاء الخطية في منحنيات $(R - T)$ [125].

أظهرت أيضاً قياسات الناقلية الكهربائية كتابع لدرجة الحرارة لجميع العينات المشابة مرحلة حرجة (هضبة أثناء السلوك) قبل الانتقال إلى طور فائق الناقلية؛ أي قبل درجة حرارة الانتقال. يزداد ارتفاع هذه الهضبة عند زيادة الإشابة بالمنغنيز [31].

تمَّ استقراء القيم التجريبية لدرجة حرارة التحول الابتدائية T_c^{Onset} والنهائية T_c^{Offset} للتراكيب المحضرة بنسب إشابة $(0.3 - 0.1 - 0)wt\%$ من خلال رسم الخطوط البيانية لتغيرات المقاومة R بدلالة درجة الحرارة T .

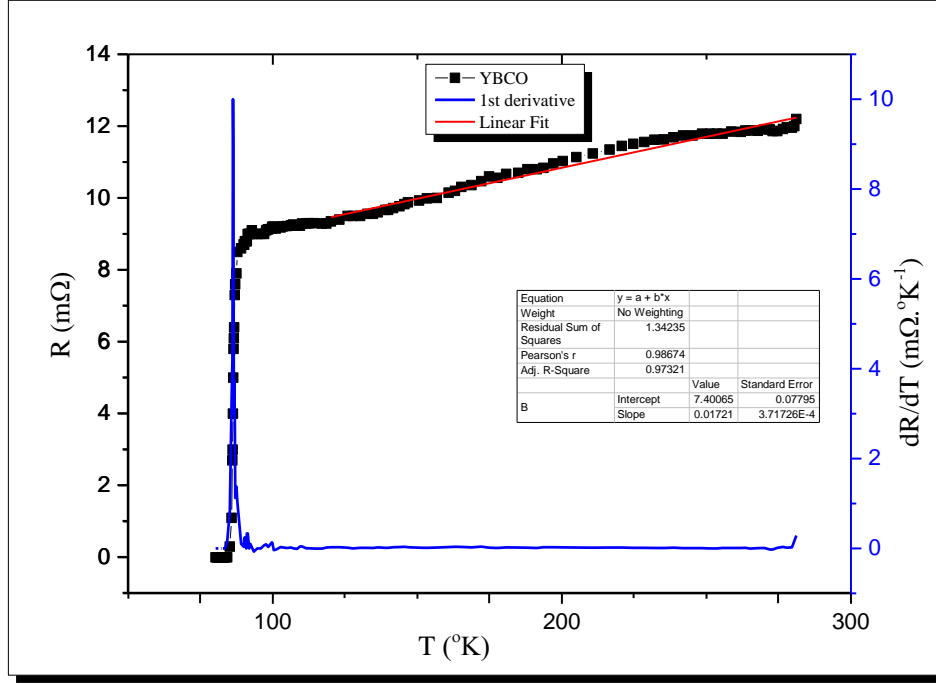
يبين الجدول (5-21) قيم T_c^{Onset} , T_c^{Offset} , ΔT_c للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابة $YBCO(x wt\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية.

الجدول (21-5): قيم T_c^{Onset} , T_c^{Offset} , ΔT_c للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابة $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة.

<i>CMO Addition</i> ($x = \text{wt.}\%$)	T_c^{Onset} ($^{\circ}K$)	T_c^{Offset} ($^{\circ}K$)	ΔT_c ($^{\circ}K$)	<i>Ref.</i>
0.0	91.7	84.7	5.5	<i>This work</i>
0.1	81.7	77.8	2.5	<i>This work</i>
0.3	86.6	77	8.46	<i>This work</i>
1	83.14	–	–	<i>This work</i>
3	86.13	–	–	<i>This work</i>
0.0	90	83	7	[126]
0.0	98	91	7	[127]
0.0	91.6	82.6	9	[128]

تمّ حساب القيم التجريبية لقيم T_c لكلّ نسب الإشابة السابقة من خلال رسم علاقة قيم مشتق المقاومة الكهربائية dR/dT كتابع لدرجة الحرارة T .

يبين الشكل (31-5) المنحني البياني لتغيرات المقاومة الكهربائية R كتابع لدرجة الحرارة T وتغيّرات مشتق المقاومة الكهربائية dR/dT كتابع لدرجة الحرارة T للمركب النقي.

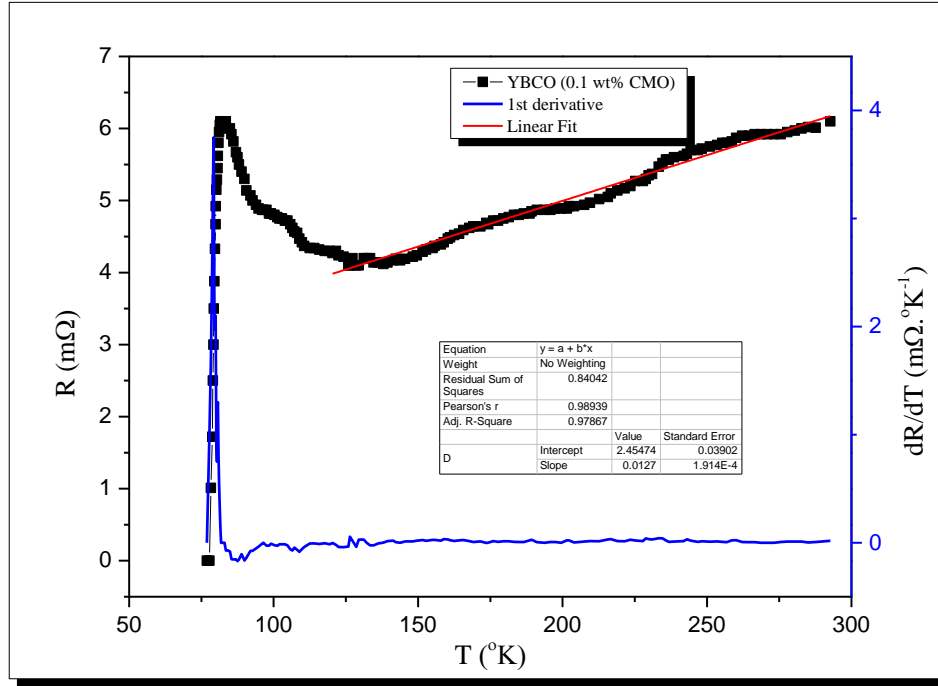


الشكل (5-31): تابعة المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للمركب النقي $YBCO$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.

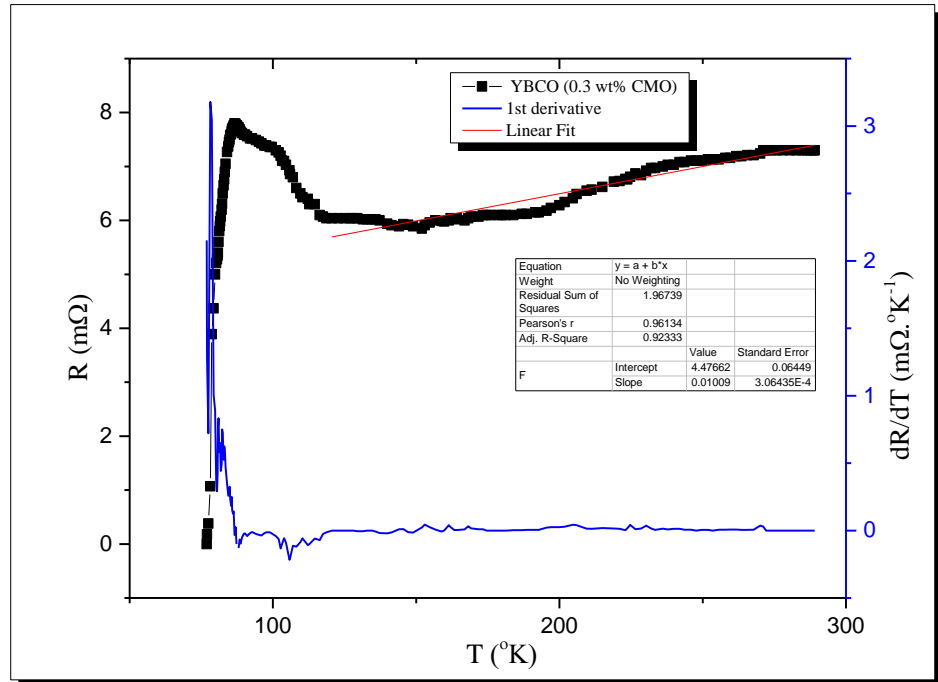
بإجراء محاكاة خطية للجزء الخطي من المنحني البياني المبين في الشكل (5-31) تم حساب قيمة المقاومة الصفريّة $R_0(^{\circ}K)$ وبالتالي $R_0(^{\circ}C)$ من نقطة التقاطع وقيمة المعامل الحراري α من ميل الخط المستقيم $\alpha \cdot R(^{\circ}C)$. تمّ تحديد قيمة T_c من النهاية العظمى للمشتق dR/dT بدلالة درجة الحرارة T ووضعت في الجدول (5-22).

يبين الشكلان (5-32)، (5-33) تغيّرات R و dR/dT بدلالة درجة الحرارة T للتركيب $YBCO(0.1 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ والتركيب $YBCO(0.3 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ على الترتيب.

تمّ إجراء المحاكاة للجزء الخطي من المنحني البياني لحساب $R_0(^{\circ}K)$ و $R_0(^{\circ}C)$ و α وتمّ تحديد قيمة T_c للمركب من من النهاية العظمى للمشتقة dR/dT بدلالة درجة الحرارة T ، والقيم المحسوبة موضحة في الجدول (5-22).



الشكل (5-32): تابعة المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(0.1 \text{ wt\% CMO})$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.



الشكل (5-33): تابعة المقاومة الكهربائية R وقيم مشتق المقاومة dR/dT لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(0.3 \text{ wt\% CMO})$ ضمن مجال حراري $(300 - 77)^\circ K$.

يبيّن الجدول (22-5) قيم T_c , $R_{0(^{\circ}K)}$, $R_{0(^{\circ}C)}$, α للمركّب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابهة $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة.

الجدول (22-5): قيم T_c , $R_{0(^{\circ}K)}$, $R_{0(^{\circ}C)}$, α للمركّب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وللتراكيب المشابهة $YBCO(x \text{ wt}\% CMO)$ من أجل قيم x المختلفة.

<i>CMO Addition</i> ($x = \text{wt. \%}$)	$T_c(^{\circ}K)$	$R_{0(K)}(m\Omega)$	$R_{0(^{\circ}C)}(m\Omega)$	$\alpha(^{\circ}C^{-1})$	<i>Ref.</i>
0.0	86.2	7.4	12.099	1.422×10^{-3}	<i>This work</i>
0.1	79.2	2.45	5.922	2.145×10^{-3}	<i>This work</i>
0.3	78.14	4.48	7.231	1.395×10^{-3}	<i>This work</i>
$YBa_2Cu_3O_y$	91	–	–	–	[129]
$YBa_2(Cu_{2.7}Mn_{0.3})O_y$	67	–	–	–	[129]

بما أنّ البارامتر p ، سوية إشابة الثقوب، يظهر في كلّ نظريات الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة تمّ حساب هذا البارامتر من أجل العينات النقية والمشابهة بنسب $x = (0.1, 0.3) \text{ wt}\%$ بالاستفادة من قيم T_c وباستخدام العلاقة الآتية [130]:

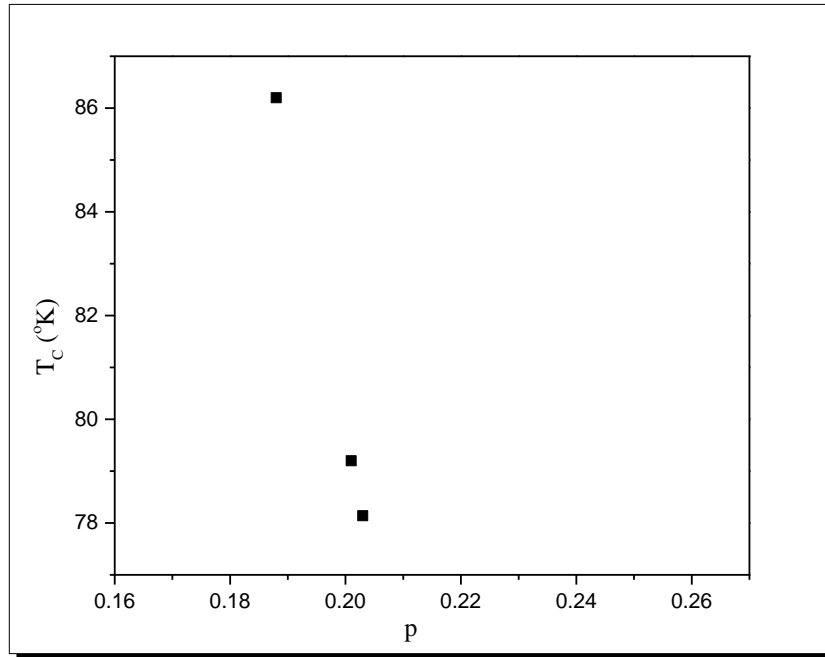
$$p = \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c}{T_{c,opt}}}{82.6}} + 0.16 \quad (5.12)$$

يبيّن الجدول (23-5) قيم سوية إشابة الثقوب للمركّب النقي والعيّنات المشابهة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3) \text{ wt}\%$.

الجدول (5-23): قيم سوية إشابة الثقوب p للمركب النقي والعينات المشابة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3)wt\%$ بدرجات حرارة مختلفة.

	<i>CMO Addition</i> ($x = wt. \%$)	$T_c(^{\circ}K)$	p
$T_{c,opt} = 92^{\circ}K$	0	86.2	0.188
$p_{opt} = 0.16$	0.1	79.2	0.201
$A = 82.6$	0.3	78.14	0.203

يبين الشكل (5-34) تغيرات T_c بدلالة p للمركب النقي والعينات المشابة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3)wt\%$.



الشكل (5-34): تغيرات T_c بدلالة p للمركب النقي والعينات المشابة بمنغنيت النحاس بنسب $x = (0.1, 0.3)wt\%$.

بالرجوع إلى الشكل (5-30) نجد أن التراكيب المشابة بالمركب $CuMn_2O_4$ بنسبة $x = (1, 3) wt\%$ في البداية تسلك سلوك نصف ناقل حيث تزداد مقاومتها مع انخفاض درجة الحرارة ثم تبدأ مقاومتها بالانخفاض

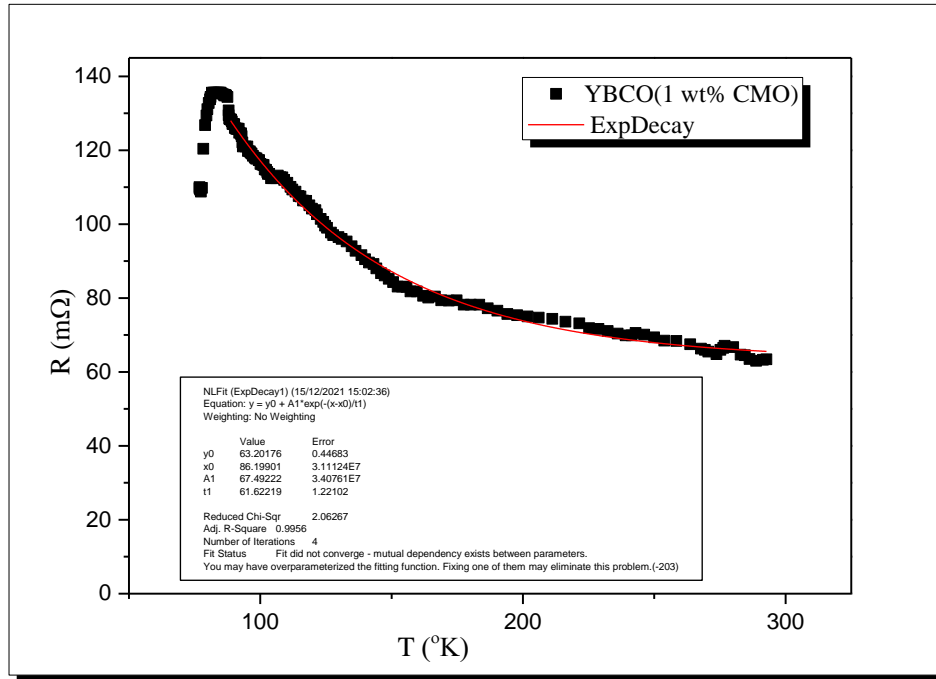
عند درجات حرارة قريبة جداً من درجة الآزوت السائل. تتغير مقاومة هذه التراكيب بشكل أسّي وفقاً للعلاقة الآتية:

$$R_T = R_{T_0} e^{E_a/K_B T} \quad (5.13)$$

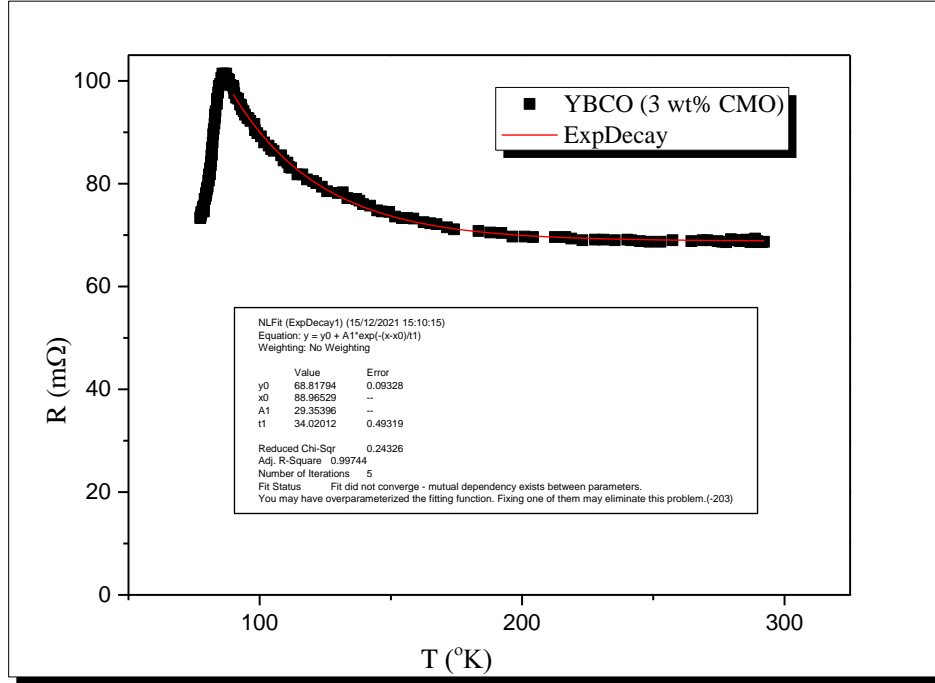
حيث: E_a طاقة التنشيط مقدرة بالجول، T درجة الحرارة مقدرة بالكلفن، K_B ثابت بولتزمان $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

لم نتمكن من تحديد درجة حرارة التحوّل للتراكيب المشابهة بهذه النسب لوقوع درجة حرارة التحوّل خارج المجال التبريدي المستخدم (درجة حرارة الآزوت السائل)، مما يمكننا القول بأنّ درجة حرارة التحوّل للتراكيب المشابهة بنسب كبيرة من المركّب CMO ستكون أقلّ من درجة حرارة الآزوت السائل مما يتطلب التبريد إلى درجات حرارة أدنى كالتبريد بواسطة الهليوم المائع مثلاً.

يبين الشكلان (5-35)، (5-36) محاكاة أسية للمنحنيات البيانية لتغيرات المقاومة الكهربائية R كتابع لدرجة الحرارة T من أجل التراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ بنسب إشابة $x = (1, 3) \text{ wt}\%$



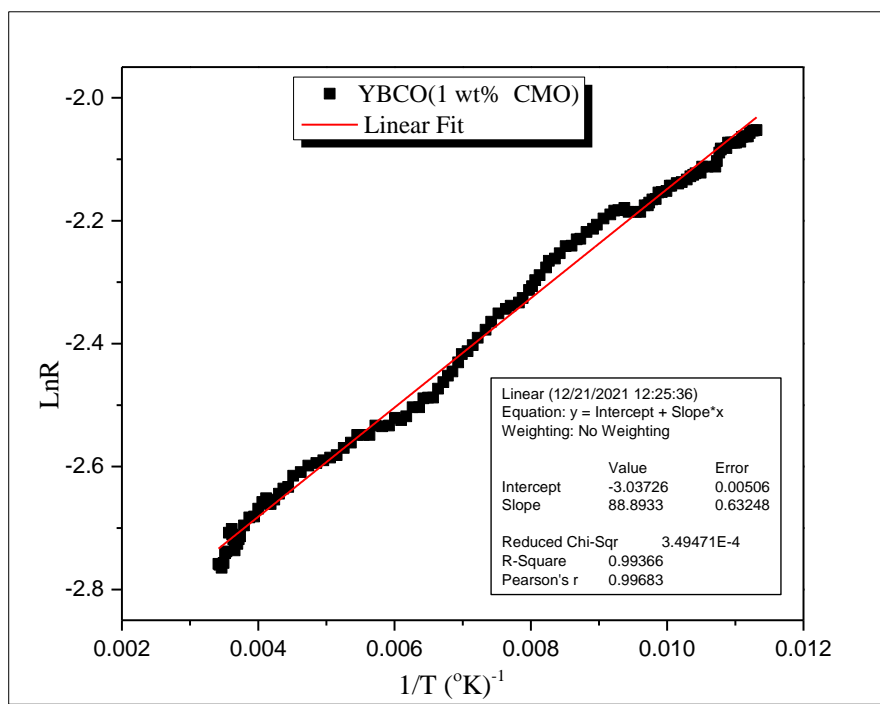
الشكل(5-35): تابعة المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للتراكيب $YBCO(1 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ ضمن مجال حراري $77^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}$ مع محاكاة لسلوك المقاومة.



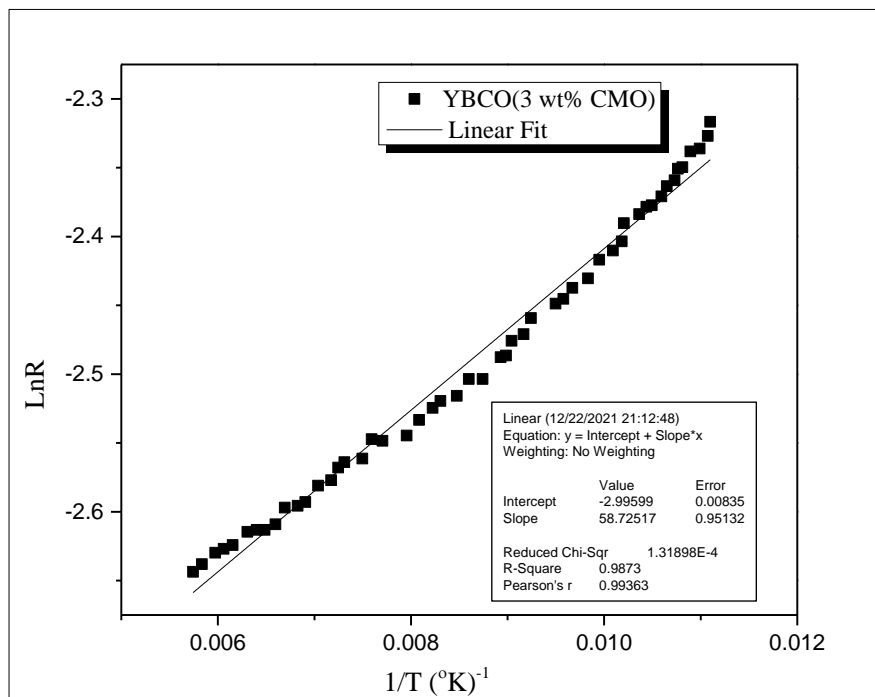
الشكل (5-36): تابعة المقاومة الكهربائية R لدرجة الحرارة T للتركيب $YBCO(3\% \text{ wt } CMO)$ ضمن مجال حراري $^{\circ}K (300 - 77)$ مع محاكاة لسلوك المقاومة.

برسم العلاقة بين تغيّرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ يمكن حساب طاقة التنشيط E_a بالاستفادة من العلاقة (13.5) من ميل الخط المستقيم $\cdot \frac{E_a}{k_B}$.

يبين الشكلان (5-37)، (5-38) تغيّرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتركيب المحضّرة بنسب إشابة $x = (1, 3)\text{wt}\%$ على المجال الحراري $^{\circ}K (300 - 77)$.



الشكل (37-5) تغيّرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتركيب $YBCO(1 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ على المجال الحراري $(300 - 77)^\circ\text{K}$.



الشكل (38-5) تغيّرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للتركيب $YBCO(3 \text{ wt}\% \text{ CMO})$ على المجال الحراري $(300 - 77)^\circ\text{K}$.

يبين الجدول (24-5) طاقة التنشيط وقيمة المقاومة الصفرية $R_0(^{\circ}C)$ للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ بنسب إشابة $x = (1, 3) \text{ wt}\%$ على المجال الحراري المدروس.

الجدول (24-5): طاقة التنشيط وقيمة المقاومة الصفرية $R_0(^{\circ}C)$ للتراكيب $YBCO(x \text{ wt}\% \text{ CMO})$ بنسب إشابة $x = (1, 3) \text{ wt}\%$ على المجال الحراري $(77 - 300)^{\circ}K$

<i>CMO Addition</i> ($x = \text{wt. \%}$)	$T_c(^{\circ}K)$	$R_0(^{\circ}C)(m\Omega)$	$E_a(eV)$
1	–	66.43	0.00767
3	–	61.98	0.00507

4-5 دراسة أثر مايسنر للعينات النقية والمشابة بالكوبالت ومنغنيت النحاس في درجات الحرارة المنخفضة. *Study of the Meissner Effect of Prepared Compounds at Low Temperatures*

تعدّ المقاومة الصفرية أهم خاصية للنواقل الفائقة والتي تمّ دراستها من خلال قياسات $(R - T)$. ونظراً لكون أثر مايسنر هو الخاصية الثانية الأبرز للنواقل الفائقة كان من المهم التحقق منها في العينات المحضّرة. تمّ إجراء تجربة أثر مايسنر لجميع العينات المحضّرة (النقية- مركّبات المحلول الصلب- المشابة بمنغنيت النحاس) ضمن حرارة الأزوت السائل. تمّ وضع العينات في وعاء من الفلين، بعد ذلك سُكبت كمية قليلة الأزوت السائل فوق العينة ببطء بغاية التبريد. تمّ وضع قطعة مغناطيس صغيرة فوق العينة. لاحظنا أنّ بعض العينات أبدت ممانعة لاختراق خطوط الحقل المغناطيسي لها مما جعل المغناطيس تعوم فوق العينة لطالما حافظت العينة على درجة حرارتها ضمن الأزوت السائل. وكما كان متوقعاً أنّ العينات النقية والمشابة بمنغنيت النحاس بنسب $(0.1, 0.3) \text{ wt}\%$ أظهرت ناقلية فائقة عند درجة حرارة الأزوت السائل. لم تظهر العينات المشابة بمنغنيت النحاس بنسب $(1, 3) \text{ wt}\%$ لأنها كانت تحتاج درجات حرارة أخفض من درجة حرارة الأزوت السائل لتصبح نواقل فائقة. لم تظهر عينات المحلول الصلب للكوبالت بالنحاس أي ناقلية فائقة أبداً ضمن درجة حرارة الأزوت السائل. يبين الشكل (5-39) ظاهرة أثر مايسنر لأحد العينات فائقة الناقلية.



الشكل (5-39): ظاهرة أثر مايسنر لأحد العينات فائقة الناقلية المحضّرة.

أكدت دراسة أثر مايسنر لجميع العينات المحضّرة النتائج التجريبية التي تمّ الوصول إليها في قياسات $(R - T)$.

الاستنتاجات

Conclusions

- 1- تم بنجاح تحضير جملة $YBCO$ السيراميكية بطريقة الاصطناع الصلب غير المكلفة اقتصادياً انطلاقاً من المركبات والأكاسيد الأولية.
- 2 - تمّ في هذا البحث تصميم قوالب لكبس العينات المحضرة، وأعطت نتائج جيدة حيث كانت الأقراص متجانسة ومضغوطة بشكل جيد.
- 3 - أعطى جهاز قياس المقاومة الكهربائية للأجسام الصلبة في درجات الحرارة المنخفضة الذي تم تصنيعه في هذا البحث قياسات كهربائية بدقة عالية جداً من درجة حرارة الغرفة وحتى درجة حرارة الأزوت السائل.
- 4 - بيّنت محاكاة أطيف انعراج الأشعة السينية باستخدام برنامج Match3! أن جملة الـ $YBCO$ تعاني من تحول بلوري $T \rightarrow 0$ عند تلدينها في المجال الحراري $^{\circ}C (875 - 930)$.
- 5 - بيّنت النتائج أن مركب الـ $YBCO$ المحضر عند الدرجة $875^{\circ}C$ يتبلور ببنية رباعية، مما يؤكد أنه لا يبدي ناقلية فائقة ويكون في طور العازل ذو المغناطيسية الحديدية المضادة.
- 6 - وُجد أن الدرجة المثلى لاصطناع مركب الـ $YBCO$ ببنية بلورية معينة قائمة والتي يبدي المركب عندها صفة الناقلية الفائقة هي $930^{\circ}C$.
- 7- أكدت دراسة السلوك الحراري لمركب $YBCO$ تشكل المركب عند الدرجة $875^{\circ}C$ وحدوث التحول البلوري $T \rightarrow 0$ عند الدرجة $930^{\circ}C$ بسبب وجود قمتين ناشرتين عند هاتين الدرجتين.
- 8 - وُجد أنّ مركب $YBCO$ النقي يسلك سلوك معدن عادي في الحالة العادية ويبدأ بالتحول إلى ناقل فائق عند الدرجة $T_C^{Onset} = 91.7^{\circ}K$ وتتعدم مقاومته عند الدرجة $T_C^{Offset} = 84.7^{\circ}K$.
- 9 - تم تحديد قيمة $T_C = 86.4^{\circ}K$ للمركب النقي من اشتقاق بيانات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة.

10 - أدى استبدال الكوبالت بالنحاس في جملة الـ $YBCO$ بنسب استيكومترية ($x = 0.02, \dots$) عند الدرجة 930°C إلى تحريض تحول بلوري $O \rightarrow T$ ، مما يؤكد إحلال ذرات الكوبالت محل ذرات النحاس في الموقع $Cu(1)$ في السلاسل.

11 - أكدت عملية محاكاة بيانات الأشعة السينية لبعض قمم الانعراج حدوث اندماج لبعض القمم وانزياحها تدريجياً عند حصول التحول البلوري $O \rightarrow T$.

12 - لم يلاحظ من بيانات الأشعة السينية وجود أية أطوار تعود إلى أكسيد الكوبالت أو أياً من مركباته مما يؤكد أن الكوبالت حل محل النحاس في مركب الـ $YBCO$.

13 - وجد أن محتوى الأكسجين في عينات المحاليل الصلبة المحضرة كان أكبر من 7 لأن ذرات الكوبالت تفضل إحاطة ثمانية الوجوه ما يؤكد حدوث التحول البلوري $O \rightarrow T$ وبالتالي حلول الكوبالت محل النحاس في البنية البلورية.

14 - حدث تغير مفاجئ في ثابتي الشبكة البلورية a و b عند أول نسبة استبدال استيكومترية نتيجة التحول البلوري $O \rightarrow T$.

15 - تناقصت حجم الحبيبات البلورية مع زيادة النسب الاستيكومترية لاستبدال الكوبالت بالنحاس والذي يمكن أن يعزى إلى الاختلاف في أنصاف الأقطار الشاردية.

16 - وجد أن استبدال الكوبالت بالنحاس أفقد جملة الـ $YBCO$ صفة الناقلية الفائقة بشكل كامل في مجال النسب المدروسة نتيجة التحول البلوري $O \rightarrow T$.

17 - أدى استبدال الكوبالت بالنحاس في مركب الـ $YBCO$ إلى تغير سلوك المقاومة الكهربائية للمحاليل الصلبة من سلوك معدني عند درجات الحرارة العادية إلى سلوك نصف ناقل عند درجات الحرارة المنخفضة.

18 - تبين أن خلط جملة الـ $YBCO$ بالمركب $CuMn_2O_4$ بتركيز منخفضة $(x = 0.1, 0.3)$ وحتى بتركيز مرتفعة $(x = 1, 3)$ عند الدرجة 930°C أن جملة الـ $YBCO$ تحافظ على بنيتها المعينية القائمة من أجل كل تراكيز الإشابة.

- 19 - تم التأكد من خلال عدم حدوث التحول البلوري $O \rightarrow T$ في العينات المشابة بالمركب CMO أن المنغنيز يستبدل النحاس في الموقع $Cu(2)$ في المستويات.
- 20 - وجد أن قيم محتوى الأكسجين لجميع عينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب CMO كانت قريبة من 7 مما يؤكد أنها تملك صفة الناقلية الفائقة وأنها في منطقة الاشابة المثالية.
- 21 - تبين أن a و c ينقصان بشكل طفيف عند التراكيز المنخفضة في حين يزداد b عند هذه التراكيز وبالتالي يكون حجم وحدة الخلية ثابتاً تقريباً.
- 22 - تناقصت حجم الحبيبات البلورية مع زيادة نسبة الاشابة بالمركب CMO .
- 23 - وجد أن سلوك المقاومة الكهربائية لعينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب CMO يكون مشابه لسلوك الناقل الفائق النقي عند التراكيز المنخفضة $(x = 0.1, 0.3)\%$.
- 24 - تم تحديد درجات حرارة التحول لعينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب CMO عند التراكيز المنخفضة $(x = 0.1, 0.3)\%$ باشتقاق بيانات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة وكانت $T_c = 79.2^\circ K$ و $T_c = 78.14^\circ K$ أي تناقصت درجة حرارة التحول مع ازدياد نسبة الإشابة.
- 25 - تبين أن درجة حرارة التحول لعينات الـ $YBCO$ المشابة بالمركب CMO عند التراكيز المرتفعة $(x = 1, 3)\%$ خارج درجة حرارة الأزوت السائل لذا لم يتم تحديدها.
- 25 - يمكن إضافة استنتاج أن العينة المشابة بنسبة 0.1% تملك مجال تغير لـ ΔT_c أضيق وبالتالي يمكن أن تكون أفضل العينات.

التوصيات

Recommendations

نوصي بـ:

- تحضير جملة الـ $YBCO$ بطرائق اصطناع مختلفة ومقارنة النتائج مع طريقة الاصطناع الصلب.
- اصطناع خلائط الـ $YBCO$ المشابة بعناصر غير مغناطيسية.
- دراسة تأثير استبدال الكوبالت بالنحاس بنسب أصغر من $x = 0.02$.
- دراسة تأثير الضغط الميكانيكي على درجة حرارة تحوّل النواقل الفائقة المحضّرة انطلاقاً من جملة الـ $YBCO$
- دراسة الجمل المشابهة لجملة الـ $YBCO$ مثل جملة الـ $HBCO$ ودراسة تأثير الخلط والاستبدال عليها

الأبحاث المنشورة

Published Research


- Yousef R, Nassif A, Al-Zoubi A, Al-Din NS. **Synthesis and Characterisation of Structural and Electrical Properties of CuMn_2O_4 Spinel Compound.** Journal of King Faisal University: Basic and Applied Sciences.;22(2):47-50.
- يوسف. رشا، سعد الدين. ناصر، الزعبي. عبلة، "دراسة الخصائص البنيوية والسلوك الحراري للجملة $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب" مجلة جامعة البعث (2021)، المجلد 43.
- يوسف. رشا، سعد الدين. ناصر، الزعبي. عبلة، "دراسة تأثير الإشابة بالكوبالت على الخصائص البنيوية للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " مجلة جامعة البعث (2022)، المجلد 44.



Rasha Yousef¹, Alaa Nassif², Abia Al-Zoubi¹ and Nasser Saad Al-Din¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Wajuh University, Wajuh, Saudi Arabia
²Faculty of Engineering, Al-Mustansiriyah University, Hana, Iraq

Having thoroughly read your manuscript by our editorial board members and reviewers, I am pleased to inform you that it has been accepted and published. You are encouraged to share it with colleagues and contacts via social networks. We appreciate that you have chosen our journal and hope to receive more of your writings.

Journal Name	The Scientific Journal of King Faisal University: Basic and Applied Sciences
Description	An open-access refereed journal published bi-annually
Location	Building 30, King Faisal University, Al Ahsa, Saudi Arabia
Website	https://www.kfu.edu.sa/en/departments/sjournal/
ISSN	1658-0313
E-ISSN	2441-1985
Established in	2000
Article Title	Synthesis and Characterisation of Structural and Electrical Properties of Cu ₃₀ Ni ₂₀ Spinell Compound
Issue No.	22
Volume No.	2
Year	2021
DOI	10.37575/bs/ucj/210028
Received	14/04/2021
Accepted	06/07/2021
Published Online	06/07/2021
Article Link	https://doi.org/10.37575/bs/ucj/210028
QR	
Note	The link and code will be available within 4 working days.
Assigned to an issue	The manuscript will appear in the issue within 6 months.
Issue Link	https://www.kfu.edu.sa/scientificjournal/en/Home/Contents/10163
Citation	Yousef, R., Nassif, A., Al-Zoubi, A. and Al-Din, N.S. (2021). Synthesis and characterization of structural and electrical properties of Cu ₃₀ Ni ₂₀ spinel compound. <i>The Scientific Journal of King Faisal University: Basic and Applied Sciences</i> , 22(2), 47-50. DOI: 10.37575/bs/ucj/210028
Author Satisfaction Survey	https://forms.gle/G2uT8d618dp8TTV9
Handling	#scientific_journal_of_king_faisal_university


 Dr. Abdulrahman Al-Lily
 Editor-in-Chief
 scjfu@kfu.edu.sa



06/07/2021

ملحق I

Appendix I

A. البطاقات المرجعية للأكاسيد المختلطة المصطنعة في هذا البحث والأكاسيد الأولية الداخلة في تركيبها.

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس CuO الذي يتبلور وفق النمط أحادي الميل كما وردت في البطاقة المرجعية λ = 1.7889Å ، ICCD No:050661 (Monoclinic)

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
37.949	12	110	60.409	2	112
41.409	49	002	62.916	8	020
41.530	100	$\bar{1}11$	68.912	14	202
45.294	94	111	72.932	20	$\bar{1}13$
45.522	30	200	78.219	12	022
54.336	3	$\bar{1}12$	78.749	15	$\bar{3}11$
57.287	25	$\bar{2}02$	81.164	19	220
a= 4.684 b= 3.425 c= 5.129 β = 99.47 V= 81.16 Uc: Monoclinic S. G: C2/c					

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد الإتريوم Y₂O₃ الذي يتبلور وفق النمط المكعبي كما وردت في البطاقة المرجعية λ = 1.7889Å ، ICCD No:431036

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
32.849	6	211	57.004	39	440
33.982	100	222	68.048	13	622
39.439	25	400	69.794	3	136
41.947	2	411	71.521	4	444
50.940	4	134	84.882	4	800
a= 10.6 V= 1192.36 Uc: Cubic S. G: Ia3					

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد الإتريوم BaCO_3 الذي يتبلور وفق النمط المعيني القائم كما وردت في البطاقة المرجعية $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ ، ICCD No:050378

2 θ	Int	hkl	2 θ	Int	hkl
22.625	9	110	50.318	12	041
27.827	100	111	51.795	10	202
28.292	53	021	52.595	21	132
32.308	15	002	54.913	15	113
34.339	4	012	58.522	2	042
39.362	11	200	64.469	5	311
39.799	24	112	65.700	4	241
40.408	23	130	70.860	1	043
46.176	6	220	72.763	2	242
49.170	28	221	81.164	6	332
a= 5.314 b= 8.904 c= 6.430 V= 403.24 Uc: Orthorhombic S. G: Pmcn					

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 الذي يتبلور وفق النمط المكعبي كما وردت في البطاقة المرجعية JCPDS No: #431003

2 θ	Int	hkl	2 θ	Int	hkl
22.1	16	111	70.190	32	511
36.447	33	220	77.498	38	440
43.059	100	311	81.783	1	531
45.075	9	222	83.197	1	442
52.539	20	400	88.822	3	620
57.672	1	331	93.033	8	533
65.651	9	422			
a= 8.084 Uc: Cubic S. G: Fd3m					

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 الذي يتبلور وفق النمط المكعبي كما وردت في البطاقة المرجعية JCPDS No: #411442

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
21.919	1	200	65.083	28	440
26.926	16	211	67.331	1	433
38.457	100	222	69.555	1	600
41.685	2	321	71.754	3	611
44.706	14	400	73.925	1	620
47.536	1	411	76.055	4	541
50.316	1	420	78.219	13	622
52.982	8	332	80.303	3	631
55.528	1	422	82.391	2	444
57.994	9	431	84.473	1	543
62.744	2	521	86.539	1	640
a= 9.409			Uc: Cubic		
			S. G: Ia3		

قيم انعراج الأشعة السينية لأكسيد منغنيت النحاس $CuMn_2O_4$ الذي يتبلور وفق النمط المكعبي كما وردت في البطاقة المرجعية COD No: # 96-154-1598

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
35.5	25.94	202	63.74	8.23	242
41.89	100.00	131	68.11	27.12	151
51.07	20.89	040	75.13	37.80	404
a= 8.30000 Å			Uc: Cubic		
			S. G: Fd3m		

قيم انعراج الأشعة السينية لمركب $YBCO$ الذي يتبلور وفق النمط الرباعي كما وردت في البطاقة المرجعية COD No: # 96-100-1433

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
26.75	25.2	003	62.31	11.5	023
26.76	59.1	100	62.32	13.4	120
32.29	97.2	012	65.33	14.5	007
38.20	1000	013	65.35	24.7	212
38.20	531.1	110	69.03	127.2	116
42.42	27.6	112	69.05	326.3	213
45.35	66.0	005	71.92	14.3	017
45.36	75.1	014	74.07	50.0	025
47.25	121.3	113	74.08	29.4	214
53.45	6.7	114	78.27	23.6	117
55.11	78.0	006	81.74	81.4	026
55.13	311.2	200	81.76	79.5	220
60.75	38.4	115	82.42	37.2	018
a=b= 3.8657			c= 11.60150		
			Uc: Tetragonal		
			S. G: P4/mmm		

قيم انعراج الأشعة السينية لمركَّب *YBCO* الذي يتبلور وفق النمط المعيني القائم كما وردت في البطاقة

المرجعية COD No: # 96-100-1456

2θ	Int	hkl	2θ	Int	hkl
26.65	75.6	010	63.02	14.9	210
26.66	59.4	003	65.09	15.4	007
32.17	43.9	012	65.30	20.8	122
32.57	83.8	102	66.01	11.9	212
38.05	894.5	013	68.98	327.4	123
38.39	956.0	110	68.99	284.9	116

38.40	1000	103	69.67	284.3	213
42.56	36.8	112	73.75	38.2	025
45.19	50.0	014	73.97	12.1	124
45.19	101.6	005	74.65	17.8	214
47.36	221.6	113	74.65	36.6	205
54.90	280.3	020	81.38	87.1	026
54.92	164.8	006	82.08	27.6	018
55.95	263.1	200	82.24	138.7	220
60.76	54.4	115	82.26	84.0	206
62.05	13.0	023	82.30	32.4	108
a= 3.81410	b= 3.88120	c= 11.63950	Uc: Orthorhombic	<i>S. G: Pmmm</i>	

B. التقرير النهائي الذي قدمه برنامج Match3! عند مطابقة الأطوار للمركب المحضّر عند الدرجة . 875°C

Match! Phase Analysis Report

Sample: ybco3

Sample Data	
File name	YBCO3.RD
File path	F:\Doctora\DOCTORA2\XRD.Data\ybco.UDFRD\sample2
Data collected	Sep 6, 2021 13:39:22
Temperature	250.0
Data range	19.819° - 89.851°
Original data range	20.000° - 90.000°
Number of points	351
Step size	0.200
Rietveld refinement converged	Yes
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	-0.07046°
Specimen displacement correction (Bragg-Brentano geometry)	T = (-s/R) = 0.00097584
Radiation	X-rays
Wavelength	1.789010 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	100.0	Yttrium barium copper oxide (1/2/3/7)	Ba2 Cu2.98 O6.98 Y
	4.0	Unidentified peak area	

A: Yttrium barium copper oxide (1/2/3/7) (100.0 %)

Formula sum	Ba2 Cu2.98 O6.98 Y
Entry number	96-100-1379
Figure-of-Merit (FoM)	0.909072
Total number of peaks	81
Peaks in range	81
Peaks matched	13
Intensity scale factor	0.74
Space group	P 4/m m m
Crystal system	tetragonal
Unit cell	a= 3.8580 Å c= 11.5850 Å
I/Ic	9.34
Calc. density	6.395 g/cm³
Reference	Roth G, Heger G, Renker B, Pannetier J, Caignaert V, Hervieu M, Raveau B, "Crystallographic study of the tetragonal high-T _c superconductor YBa~2~ (Cu~.95~ Fe~.05~)-3~ O~7~, Physica C (Amsterdam) (152,1988-) 153, 972-973 (1988)

Search-Match

Settings	
Reference database used	COD-Inorg REV211633 2018.10.25
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	1
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

Selection Criteria

Elements:

Elements that must be present:	O, Cu, Y, Ba
Elements that must NOT be present:	All elements not mentioned above

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM	Matched
1	26.59	3.8898	107.93	0.4000	A
2	31.09	3.3379	92.23	0.8000	
3	38.18	2.7352	1000.00	0.4000	A
4	45.13	2.3308	144.86	0.8000	A
5	47.28	2.2309	129.13	0.4000	A
6	55.14	1.9327	241.73	0.8000	A
7	69.08	1.5781	419.24	0.4000	A
8	81.91	1.3647	175.42	0.8000	A

Rietveld Refinement using FullProf

Automatic refinement Yes
 Final weighted average Bragg R-factor 33.4
 Final reduced χ^2 18.5
 FullProf comment WARNING: => WARNING: Reduced Chi-square and average R-Bragg are TOO HIGH the model should be improved

Rietveld Parameter List

Parameter	Final value	Refined
Bck_0_pat1	0.99375	+
Scale_ph1_pat1	0.00143953	+
Bover_ph1_pat1	-1.85058	+
U-Cagl_ph1_pat1	0.446851	+
Cell_A_ph1_pat1	3.86172	+
Cell_C_ph1_pat1	11.6456	+
Zero_pat1	-0.0704577	
SyCos_pat1	0.111823	
SySin_pat1	0	
Lambda_pat1	1.78901	
P0_mabs_pat1	0	
Cp_mabs_pat1	0	
Tau_mabs_pat1	0.1	
Bck_1_pat1	0	
Bck_2_pat1	0	
Bck_3_pat1	0	
Strain1_ph1_pat1	0	
Strain2_ph1_pat1	0	
Strain3_ph1_pat1	0	
G-Size_ph1_pat1	0	
L-Size_ph1_pat1	0	
Y-cos_ph1_pat1	0	
EtaRght0_ph1_pat1	0	
X-tan_ph1_pat1	0	
V-Cagl_ph1_pat1	0	
W-Cagl_ph1_pat1	0.16	
EtaPV_ph1_pat1	0.334221	
Cell_B_ph1_pat1	3.86139	
Cell_D_ph1_pat1	90	
Cell_E_ph1_pat1	90	
Cell_F_ph1_pat1	90	
Or1_ph1_pat1	0	
Or2_ph1_pat1	0	
Asym1_ph1_pat1	0	
Asym2_ph1_pat1	0	
Asym3_ph1_pat1	0	
Asym4_ph1_pat1	0	
X_Y1_ph1	0.5	
Y_Y1_ph1	0.5	
Z_Y1_ph1	0.5	
Biso_Y1_ph1	1	
Occ_Y1_ph1	1	
X_Ba2_ph1	0.5	
Y_Ba2_ph1	0.5	
Z_Ba2_ph1	0.1853	
Biso_Ba2_ph1	1	
Occ_Ba2_ph1	1	
X_Cu3_ph1	0	
Y_Cu3_ph1	0	
Z_Cu3_ph1	0	
Biso_Cu3_ph1	1	
Occ_Cu3_ph1	0.978	
X_Cu4_ph1	0	
Y_Cu4_ph1	0	
Z_Cu4_ph1	0.3568	
Biso_Cu4_ph1	1	
Occ_Cu4_ph1	1	
X_O5_ph1	0	
Y_O5_ph1	0.5	
Z_O5_ph1	0	
Biso_O5_ph1	1	
Occ_O5_ph1	0.5	
X_O6_ph1	0	
Y_O6_ph1	0.5	
Z_O6_ph1	0.3779	
Biso_O6_ph1	1	
Occ_O6_ph1	1	
X_O7_ph1	0	
Y_O7_ph1	0	

Crystallite Size Estimation using Scherrer Formula

Calculation was not run.

Integrated Profile Areas

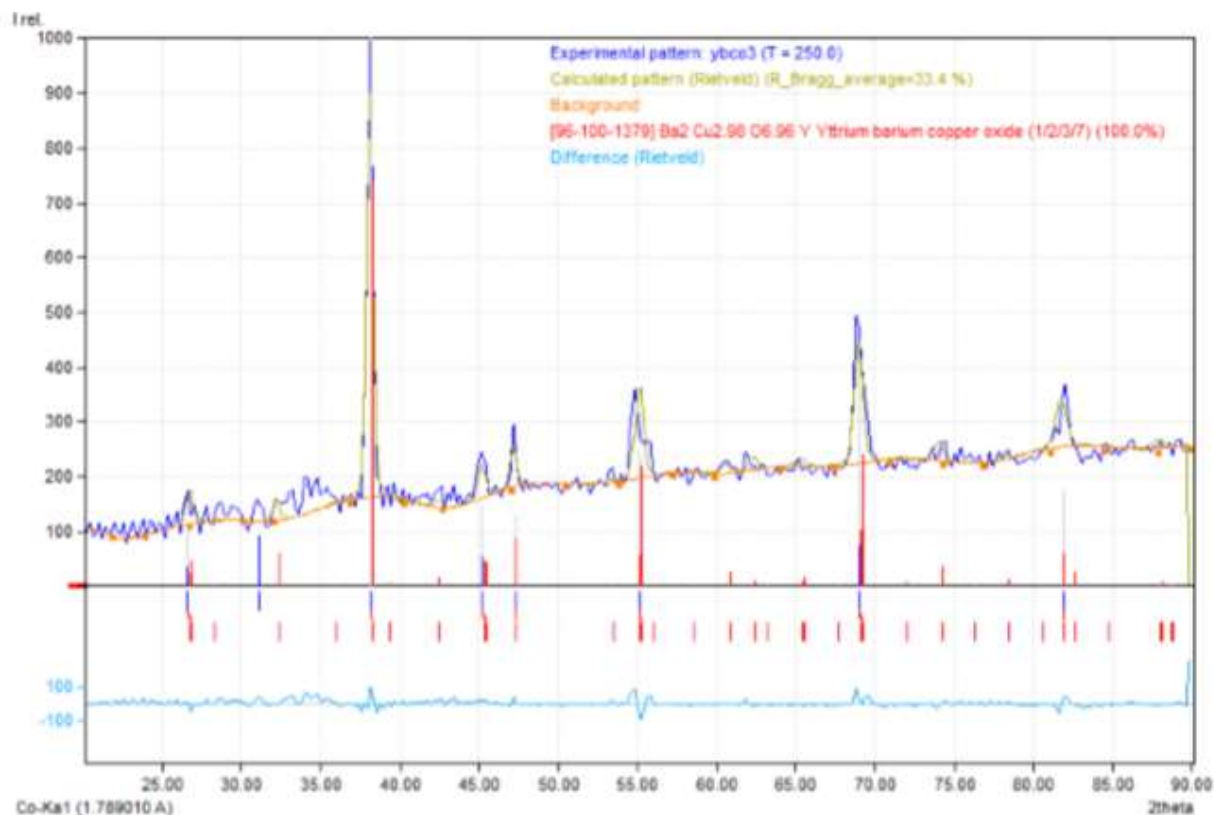
Based on Rietveld refinement

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	817838	100.00%
Background radiation	555418	89.90%
Diffraction peaks	82422	10.10%
Peak area belonging to selected phases	37972	6.15%
Peak area of phase A (Yttrium barium copper oxide (1/2/3/7))	37972	6.15%
Unidentified peak area	24450	3.96%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	10727	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	9844	89.90%
Unidentified peak intensity	1083	10.10%

Diffraction Pattern Graphics



Match! Copyright © 2003-2018 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

C. التقرير النهائي الذي قدمه برنامج Match3! عند مطابقة الأطوار للمركب المحضّر عند الدرجة . 930°C

Match! Phase Analysis Report

Sample: ybco8

Sample Data

File name	YBCO8.UDF
File path	F:\Doctora\DOCTORA2\XRD.Data\YBCO.UDF\Simple 2,3
Data collected	ybc08
Data range	19.898° - 84.865°
Original data range	20.025° - 84.975°
Number of points	1300
Step size	0.050
Rietveld refinement converged	Yes
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	-0.25325°
Specimen displacement correction (Bragg-Brentano geometry)	T = (-s/R) = 0.00086876
Radiation	X-rays
Wavelength	1.789010 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	100.0	Ba2 Y Cu3 O7	Ba2 Cu3 O7 Y
	4.0	Unidentified peak area	

A: Ba2 Y Cu3 O7 (100.0 %)

Formula sum	Ba2 Cu3 O7 Y
Entry number	96-153-0714
Figure-of-Merit (FoM)	0.690379
Total number of peaks	132
Peaks in range	61
Peaks matched	21
Intensity scale factor	0.55
Space group	P m m m
Crystal system	orthorhombic
Unit cell	a = 3.8181 Å b = 3.8825 Å c = 11.6390 Å
I/σ	5.01
Calc. density	6.411 g/cm³
Reference	Schaefer W., Jansen G., Will G., Faber J.Jr, Veal B., "Structural anomalies of Y Ba2 Cu3 O6.9 at the superconducting transition temperature", Materials Research Bulletin 23, 1439-1445 (1988)

Search-Match

Settings

Reference database used	COD-Inorg REV211633 2018.10.25
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
2theta window for peak corr.	0.30 deg.
Minimum rel. int. for peak corr.	1
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

Selection Criteria

Elements:

Elements that must be present:	O, Cu, Y, Ba
Elements that must NOT be present:	All elements not mentioned above

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM	Matched
1	26.85	3.8807	71.19	0.1000	A
2	38.27	2.7288	1000.00	0.3000	A
3	45.13	2.3313	152.45	0.2000	A
4	47.26	2.2318	182.23	0.2000	A
5	54.85	1.9422	289.58	0.3000	A
6	55.76	1.9129	149.01	0.2000	A
7	60.65	1.7718	87.18	0.1000	A
8	62.15	1.7329	49.31	0.4000	A
9	68.86	1.5820	475.35	0.3000	A
10	69.44	1.5705	198.87	0.6000	A
11	81.29	1.3732	77.20	0.8000	A

Rietveld Refinement using FullProf

Automatic refinement	Yes
Final weighted average Bragg R-factor	20.9
Final reduced χ^2	15.8
FullProf comment	WARNING!: => WARNING!: Reduced Chi-square and average R-Bragg are TOO HIGH the model should be improved

Rietveld Parameter List

Parameter	Final value	Refined
Bck_0_pat1	0.988078	+
Scale_ph1_pat1	0.00117542	+
Bover_ph1_pat1	-4.05513	+
U-Cagl_ph1_pat1	0.0662545	+
Cell_A_ph1_pat1	3.82915	+
Cell_B_ph1_pat1	3.88292	+
Cell_C_ph1_pat1	11.6664	+
Zero_pat1	-0.25325	
SyCos_pat1	0.0766346	
SySin_pat1	0	
Lambda_pat1	1.78901	
P0_mabs_pat1	0	
Cp_mabs_pat1	0	
Tau_mabs_pat1	0.1	
Bck_1_pat1	0	
Bck_2_pat1	0	
Bck_3_pat1	0	
Strain1_ph1_pat1	0	
Strain2_ph1_pat1	0	
Strain3_ph1_pat1	0	
G-Size_ph1_pat1	0	
L-Size_ph1_pat1	0	
Y-cos_ph1_pat1	0	
EtaRght0_ph1_pat1	0	
X-tan_ph1_pat1	0	
V-Cagl_ph1_pat1	0	
W-Cagl_ph1_pat1	0.09	
EtaPV_ph1_pat1	-0.177134	
Cell_D_ph1_pat1	90	
Cell_E_ph1_pat1	90	
Cell_F_ph1_pat1	90	
Or1_ph1_pat1	0	
Or2_ph1_pat1	0	
Asym1_ph1_pat1	0	
Asym2_ph1_pat1	0	
Asym3_ph1_pat1	0	
Asym4_ph1_pat1	0	
X_O1_ph1	0.5	
Y_O1_ph1	0	
Z_O1_ph1	0.3782	
Biso_O1_ph1	1	
Occ_O1_ph1	1	
X_Cu2_ph1	0	
Y_Cu2_ph1	0	
Z_Cu2_ph1	0	
Biso_Cu2_ph1	1	
Occ_Cu2_ph1	1	
X_O3_ph1	0	
Y_O3_ph1	0.5	
Z_O3_ph1	0.3788	
Biso_O3_ph1	1	
Occ_O3_ph1	1	
X_Cu4_ph1	0	
Y_Cu4_ph1	0	
Z_Cu4_ph1	0.3647	
Biso_Cu4_ph1	1	
Occ_Cu4_ph1	1	
X_Y5_ph1	0.5	
Y_Y5_ph1	0.5	
Z_Y5_ph1	0.5	
Biso_Y5_ph1	1	
Occ_Y5_ph1	1	
X_Ba6_ph1	0.5	
Y_Ba6_ph1	0.5	
Z_Ba6_ph1	0.185	
Biso_Ba6_ph1	1	
Occ_Ba6_ph1	1	

Crystallite Size Estimation using Scherrer Formula

Calculation was not run.

Integrated Profile Areas

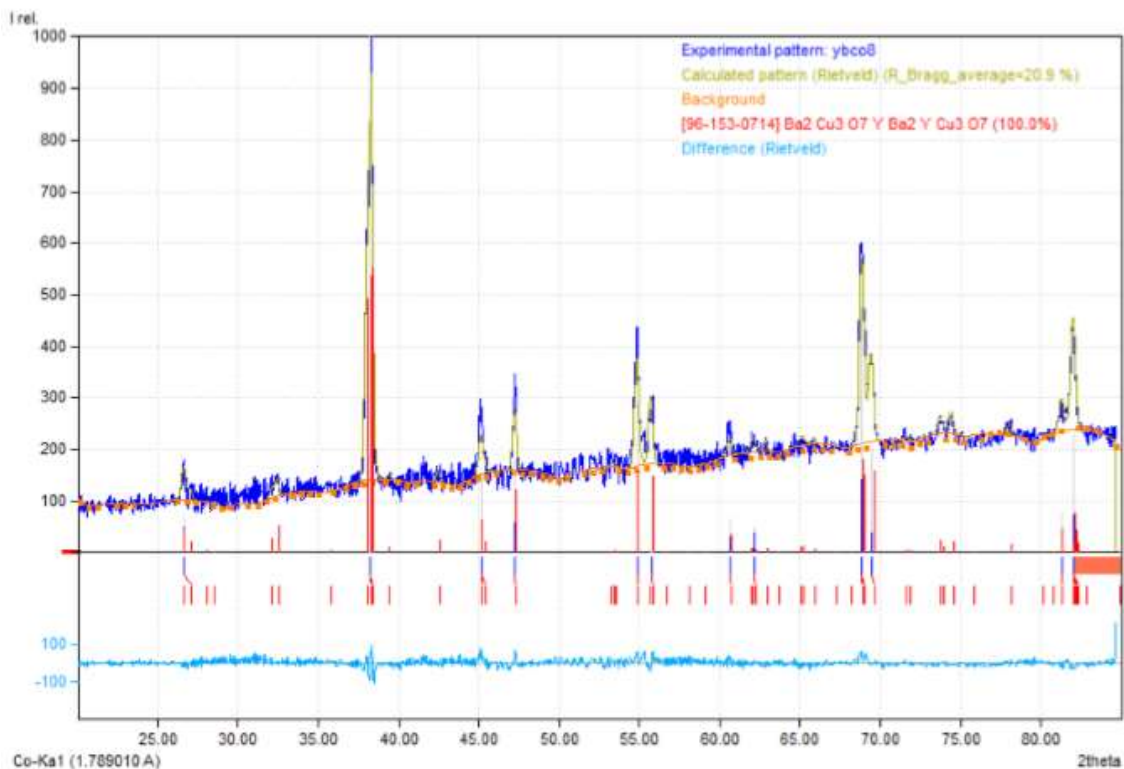
Based on Rietveld refinement

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	2327721	100.00%
Background radiation	2057162	88.38%
Diffraction peaks	270559	11.62%
Peak area belonging to selected phases	177769	7.64%
Peak area of phase A (Ba ₂ YCu ₃ O ₇)	177769	7.64%
Unidentified peak area	92790	3.99%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	9902	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	9165	92.56%
Unidentified peak intensity	737	7.44%

Diffraction Pattern Graphics



Match! Copyright © 2003-2018 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

D. أنواع الشبكات حسب أطوال الأضلاع والزوايا وفق براف [68]

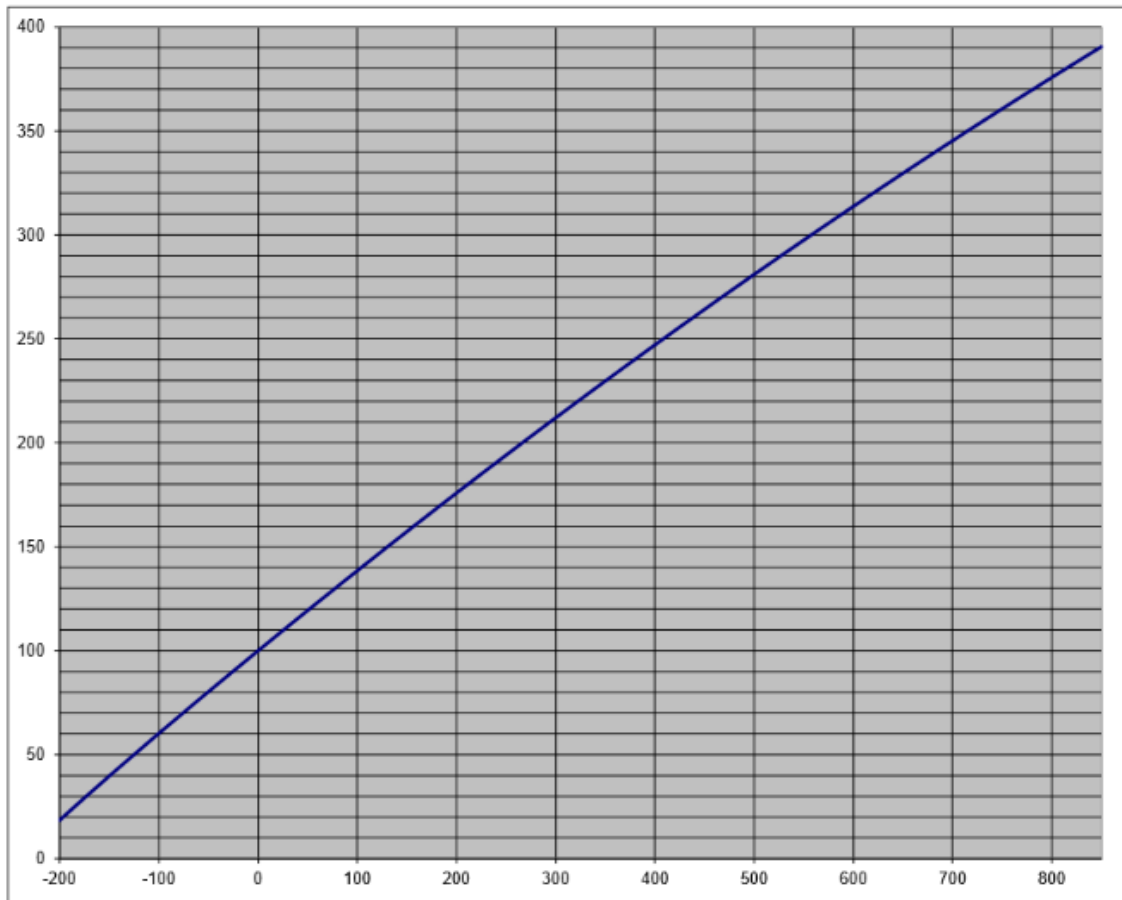
النظام	الأضلاع	الزوايا	المسافة بين المستويات البلورية
مكعبى Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
رباعي Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
المعيني القائم Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
أحادي الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta}$
ثلاثي الميل Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} \cos \alpha + \frac{2hl}{ac} \cos \beta + \frac{2hk}{ab} \cos \gamma}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$
الثلاثي Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	—
سداسي Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

ملحق II

Appendix II

1- الخط البياني والمعادلات الخاصة بالحساس الحراري Pt100 ، وجدول يعطي قيم المقاومة بوحدة الـ (Ohms) ودرجات الحرارة المقابلة لها بالدرجة المئوية (°C)

Pt100 platinum resistor - resistance in ohms vs temperature in degrees Celsius



Formulas:

For temperatures -200°C to 0°C:

$$R_t = R_0 * (1 + A * t + B * t^2 + C * (t - 100) * t^3)$$

For temperatures 0°C to 850°C:

$$R_t = R_0 * (1 + A * t + B * t^2)$$

R_0	resistance @ 0°C = 100ohm
t	temperature in [°C]
A	$3.9083 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
B	$-5.775 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$
C	$-4.183 \cdot 10^{-12} \text{ } ^\circ\text{C}^{-4}$

جدول يعطي قيم المقاومة بوحدة ال(Ohms) ودرجات الحرارة المقابلة لها بالدرجة المئوية (°C)

°C	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	-0	°C
-190	18,52	18,95	19,38	19,82	20,25	20,68	21,11	21,54	21,97	22,40	22,83	-190
-180	22,83	23,25	23,68	24,11	24,54	24,97	25,39	25,82	26,24	26,67	27,10	-180
-170	27,10	27,52	27,95	28,37	28,80	29,22	29,64	30,07	30,49	30,91	31,34	-170
-160	31,34	31,76	32,18	32,60	33,02	33,44	33,86	34,28	34,70	35,12	35,54	-160
-150	35,54	35,96	36,38	36,80	37,22	37,64	38,05	38,47	38,89	39,31	39,72	-150
-140	39,72	40,14	40,56	40,97	41,39	41,80	42,22	42,63	43,05	43,46	43,88	-140
-130	43,88	44,29	44,70	45,12	45,53	45,94	46,36	46,77	47,18	47,59	48,00	-130
-120	48,00	48,42	48,83	49,24	49,65	50,06	50,47	50,88	51,29	51,70	52,11	-120
-110	52,11	52,52	52,93	53,34	53,75	54,15	54,56	54,97	55,38	55,79	56,19	-110
-100	56,19	56,60	57,01	57,41	57,82	58,23	58,63	59,04	59,44	59,85	60,26	-100
-90	60,26	60,66	61,07	61,47	61,88	62,28	62,68	63,09	63,49	63,90	64,30	-90
-80	64,30	64,70	65,11	65,51	65,91	66,31	66,72	67,12	67,52	67,92	68,33	-80
-70	68,33	68,73	69,13	69,53	69,93	70,33	70,73	71,13	71,53	71,93	72,33	-70
-60	72,33	72,73	73,13	73,53	73,93	74,33	74,73	75,13	75,53	75,93	76,33	-60
-50	76,33	76,73	77,12	77,52	77,92	78,32	78,72	79,11	79,51	79,91	80,31	-50
-40	80,31	80,70	81,10	81,50	81,89	82,29	82,69	83,08	83,48	83,87	84,27	-40
-30	84,27	84,67	85,06	85,46	85,85	86,25	86,64	87,04	87,43	87,83	88,22	-30
-20	88,22	88,62	89,01	89,40	89,80	90,19	90,59	90,98	91,37	91,77	92,16	-20
-10	92,16	92,55	92,95	93,34	93,73	94,12	94,52	94,91	95,30	95,69	96,09	-10
0	96,09	96,48	96,87	97,26	97,65	98,04	98,44	98,83	99,22	99,61	100,00	0
°C	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	-0	°C

°C	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	°C
0	100,00	100,39	100,78	101,17	101,56	101,95	102,34	102,73	103,12	103,51	103,90	0
10	103,90	104,29	104,68	105,07	105,46	105,85	106,24	106,63	107,02	107,40	107,79	10
20	107,79	108,18	108,57	108,96	109,35	109,73	110,12	110,51	110,90	111,29	111,67	20
30	111,67	112,06	112,45	112,83	113,22	113,61	114,00	114,38	114,77	115,15	115,54	30
40	115,54	115,93	116,31	116,70	117,08	117,47	117,86	118,24	118,63	119,01	119,40	40
50	119,40	119,78	120,17	120,55	120,94	121,32	121,71	122,09	122,47	122,86	123,24	50
60	123,24	123,63	124,01	124,39	124,78	125,16	125,54	125,93	126,31	126,69	127,08	60
70	127,08	127,46	127,84	128,22	128,61	128,99	129,37	129,75	130,13	130,52	130,90	70
80	130,90	131,28	131,66	132,04	132,42	132,80	133,18	133,57	133,95	134,33	134,71	80
90	134,71	135,09	135,47	135,85	136,23	136,61	136,99	137,37	137,75	138,13	138,51	90
100	138,51	138,88	139,26	139,64	140,02	140,40	140,78	141,16	141,54	141,91	142,29	100
110	142,29	142,67	143,05	143,43	143,80	144,18	144,56	144,94	145,31	145,69	146,07	110
120	146,07	146,44	146,82	147,20	147,57	147,95	148,33	148,70	149,08	149,46	149,83	120
130	149,83	150,21	150,58	150,96	151,33	151,71	152,08	152,46	152,83	153,21	153,58	130
140	153,58	153,96	154,33	154,71	155,08	155,46	155,83	156,20	156,58	156,95	157,33	140
150	157,33	157,70	158,07	158,45	158,82	159,19	159,56	159,94	160,31	160,68	161,05	150
160	161,05	161,43	161,80	162,17	162,54	162,91	163,29	163,66	164,03	164,40	164,77	160
170	164,77	165,14	165,51	165,89	166,26	166,63	167,00	167,37	167,74	168,11	168,48	170
180	168,48	168,85	169,22	169,59	169,96	170,33	170,70	171,07	171,43	171,80	172,17	180
190	172,17	172,54	172,91	173,28	173,65	174,02	174,38	174,75	175,12	175,49	175,86	190
200	175,86	176,22	176,59	176,96	177,33	177,69	178,06	178,43	178,79	179,16	179,53	200
210	179,53	179,89	180,26	180,63	180,99	181,36	181,72	182,09	182,46	182,82	183,19	210
220	183,19	183,55	183,92	184,28	184,65	185,01	185,38	185,74	186,11	186,47	186,84	220
230	186,84	187,20	187,56	187,93	188,29	188,66	189,02	189,38	189,75	190,11	190,47	230
240	190,47	190,84	191,20	191,56	191,92	192,29	192,65	193,01	193,37	193,74	194,10	240
250	194,10	194,46	194,82	195,18	195,55	195,91	196,27	196,63	196,99	197,35	197,71	250
260	197,71	198,07	198,43	198,79	199,15	199,51	199,87	200,23	200,59	200,95	201,31	260
270	201,31	201,67	202,03	202,39	202,75	203,11	203,47	203,83	204,19	204,55	204,90	270
280	204,90	205,26	205,62	205,98	206,34	206,70	207,05	207,41	207,77	208,13	208,48	280
290	208,48	208,84	209,20	209,56	209,91	210,27	210,63	210,98	211,34	211,70	212,05	290
300	212,05	212,41	212,76	213,12	213,48	213,83	214,19	214,54	214,90	215,25	215,61	300
310	215,61	215,96	216,32	216,67	217,03	217,38	217,74	218,09	218,44	218,80	219,15	310
320	219,15	219,51	219,86	220,21	220,57	220,92	221,27	221,63	221,98	222,33	222,68	320
330	222,68	223,04	223,39	223,74	224,09	224,45	224,80	225,15	225,50	225,85	226,21	330
340	226,21	226,56	226,91	227,26	227,61	227,96	228,31	228,66	229,02	229,37	229,72	340
350	229,72	230,07	230,42	230,77	231,12	231,47	231,82	232,17	232,52	232,87	233,21	350
360	233,21	233,56	233,91	234,26	234,61	234,96	235,31	235,66	236,00	236,35	236,70	360

360	233.21	233.56	233.91	234.26	234.61	234.96	235.31	235.66	236.00	236.35	236.70	360
370	236.70	237.05	237.40	237.74	238.09	238.44	238.79	239.13	239.48	239.83	240.18	370
380	240.18	240.52	240.87	241.22	241.56	241.91	242.26	242.60	242.95	243.29	243.64	380
390	243.64	243.99	244.33	244.68	245.02	245.37	245.71	246.06	246.40	246.75	247.09	390
400	247.09	247.44	247.78	248.13	248.47	248.81	249.16	249.50	249.85	250.19	250.53	400
410	250.53	250.88	251.22	251.56	251.91	252.25	252.59	252.93	253.28	253.62	253.96	410
420	253.96	254.30	254.65	254.99	255.33	255.67	256.01	256.35	256.70	257.04	257.38	420
430	257.38	257.72	258.06	258.40	258.74	259.08	259.42	259.76	260.10	260.44	260.78	430
440	260.78	261.12	261.46	261.80	262.14	262.48	262.82	263.16	263.50	263.84	264.18	440
450	264.18	264.52	264.86	265.20	265.53	265.87	266.21	266.55	266.89	267.22	267.56	450
460	267.56	267.90	268.24	268.57	268.91	269.25	269.59	269.92	270.26	270.60	270.93	460
470	270.93	271.27	271.61	271.94	272.28	272.61	272.95	273.29	273.62	273.96	274.29	470
480	274.29	274.63	274.96	275.30	275.63	275.97	276.30	276.64	276.97	277.31	277.64	480
490	277.64	277.98	278.31	278.64	278.98	279.31	279.64	279.98	280.31	280.64	280.98	490
500	280.98	281.31	281.64	281.98	282.31	282.64	282.97	283.31	283.64	283.97	284.30	500
510	284.30	284.63	284.97	285.30	285.63	285.96	286.29	286.62	286.95	287.29	287.62	510
520	287.62	287.95	288.28	288.61	288.94	289.27	289.60	289.93	290.26	290.59	290.92	520
530	290.92	291.25	291.58	291.91	292.24	292.56	292.89	293.22	293.55	293.88	294.21	530
540	294.21	294.54	294.86	295.19	295.52	295.85	296.18	296.50	296.83	297.16	297.49	540
550	297.49	297.81	298.14	298.47	298.80	299.12	299.45	299.78	300.10	300.43	300.75	550
560	300.75	301.08	301.41	301.73	302.06	302.38	302.71	303.03	303.36	303.69	304.01	560
570	304.01	304.34	304.66	304.98	305.31	305.63	305.96	306.28	306.61	306.93	307.25	570
580	307.25	307.58	307.90	308.23	308.55	308.87	309.20	309.52	309.84	310.16	310.49	580
590	310.49	310.81	311.13	311.45	311.78	312.10	312.42	312.74	313.06	313.39	313.71	590
600	313.71	314.03	314.35	314.67	314.99	315.31	315.64	315.96	316.28	316.60	316.92	600
610	316.92	317.24	317.56	317.88	318.20	318.52	318.84	319.16	319.48	319.80	320.12	610
620	320.12	320.43	320.75	321.07	321.39	321.71	322.03	322.35	322.67	322.98	323.30	620
630	323.30	323.62	323.94	324.26	324.57	324.89	325.21	325.53	325.84	326.16	326.48	630
640	326.48	326.79	327.11	327.43	327.74	328.06	328.38	328.69	329.01	329.32	329.64	640
650	329.64	329.96	330.27	330.59	330.90	331.22	331.53	331.85	332.16	332.48	332.79	650
660	332.79	333.11	333.42	333.74	334.05	334.36	334.68	334.99	335.31	335.62	335.93	660
670	335.93	336.25	336.56	336.87	337.18	337.50	337.81	338.12	338.44	338.75	339.06	670
680	339.06	339.37	339.69	340.00	340.31	340.62	340.93	341.24	341.56	341.87	342.18	680
690	342.18	342.49	342.80	343.11	343.42	343.73	344.04	344.35	344.66	344.97	345.28	690
700	345.28	345.59	345.90	346.21	346.52	346.83	347.14	347.45	347.76	348.07	348.38	700
°C	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	°C

°C	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	°C
710	348.38	348.69	348.99	349.30	349.61	349.92	350.23	350.54	350.84	351.15	351.46	710
720	351.46	351.77	352.08	352.38	352.69	353.00	353.30	353.61	353.92	354.22	354.53	720
730	354.53	354.84	355.14	355.45	355.76	356.06	356.37	356.67	356.98	357.28	357.59	730
740	357.59	357.90	358.20	358.51	358.81	359.12	359.42	359.72	360.03	360.33	360.64	740
750	360.64	360.94	361.25	361.55	361.85	362.16	362.46	362.76	363.07	363.37	363.67	750
760	363.67	363.98	364.28	364.58	364.89	365.19	365.49	365.79	366.10	366.40	366.70	760
770	366.70	367.00	367.30	367.60	367.91	368.21	368.51	368.81	369.11	369.41	369.71	770
780	369.71	370.01	370.31	370.61	370.91	371.21	371.51	371.81	372.11	372.41	372.71	780
790	372.71	373.01	373.31	373.61	373.91	374.21	374.51	374.81	375.11	375.41	375.70	790
800	375.70	376.00	376.30	376.60	376.90	377.19	377.49	377.79	378.09	378.39	378.68	800
810	378.68	378.98	379.28	379.57	379.87	380.17	380.46	380.76	381.06	381.35	381.65	810
820	381.65	381.95	382.24	382.54	382.83	383.13	383.42	383.72	384.01	384.31	384.60	820
830	384.60	384.90	385.19	385.49	385.78	386.08	386.37	386.67	386.96	387.25	387.55	830
840	387.55	387.84	388.14	388.43	388.72	389.02	389.31	389.60	389.90	390.19	390.48	840
°C	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	°C

المراجع

References

- [1] Bednorz JG, Müller KA. Possible highT_c superconductivity in the Ba– La– Cu– O system. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. 1986 Jun;64(2):189-93.
- [2] Hor PH, Meng RL, Wang YQ, Gao L, Huang ZJ, Bechtold J, Forster K, Chu CW. Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system A Ba₂ Cu₃ O_{6+x} with A= Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er and Lu. Physical review letters. 1987 May 4;58(18):1891.
- [3] Narlikar AV, editor. High Temperature Superconductivity 2. Springer Science & Business Media; 2013 Nov 11.
- [4] Weber CS, Reis CT, Dada A, Masuda T, Moscovic J. Overview of the underground 34.5 kV HTS power cable program in Albany, NY. IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2005 Jun 13;15(2):1793-7.
- [5] Wang J, Wang S, Zeng Y, Huang H, Luo F, Xu Z, Tang Q, Lin G, Zhang C, Ren Z, Zhao G. The first man-loading high temperature superconducting Maglev test vehicle in the world. Physica C: Superconductivity. 2002 Oct 1;378:809-14.
- [6] Hahn S, Kim SB, Ahn MC, Voccio J, Bascunan J, Iwasa Y. Trapped field characteristics of stacked YBCO thin plates for compact NMR magnets: Spatial field distribution and temporal stability. IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2010 Mar 29;20(3):1037-40.
- [7] Jiang Y, Pei R, Xian W, Hong Z, Coombs TA. The design, magnetization and control of a superconducting permanent magnet synchronous motor. Superconductor Science and Technology. 2008 Mar 28;21(6):065011.
- [8] Werfel FN, Floegel-Delor U, Rothfeld R, Riedel T, Goebel B, Wippich D, Schirrmeister P. Superconductor bearings, flywheels and transportation. Superconductor Science and Technology. 2011 Dec 1;25(1):014007.
- [9] Tsuda M, Kojima T, Yagai T, Hamajima T. Vibration characteristics in magnetic levitation type seismic isolation device composed of multiple HTS bulks and permanent magnets. IEEE transactions on applied superconductivity. 2007 Jul 23;17(2):2059-62.

- [10] Zhou D, Izumi M, Miki M, Felder B, Ida T, Kitano M. An overview of rotating machine systems with high-temperature bulk superconductors. *Superconductor Science and Technology*. 2012 Aug 8;25(10):103001.
- [11] Oka T, Kanayama H, Fukui S, Ogawa J, Sato T, Ooizumi M, Terasawa T, Itoh Y, Yabuno R. Application of HTS bulk magnet system to the magnetic separation techniques for water purification. *Physica C: Superconductivity*. 2008 Sep 15;468(15-20):2128-32.
- [12] Song H, Brownsey P, Zhang Y, Waterman J, Fukushima T, Hazelton D. 2G HTS coil technology development at SuperPower. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2012 Dec 20;23(3):4600806-.
- [13] Pei X, Smith AC, Barnes M. Superconducting fault current limiters for HVDC systems. *Energy Procedia*. 2015 Jan 1;80:47-55.
- [14] Noe M, Steurer M. High-temperature superconductor fault current limiters: concepts, applications, and development status. *Superconductor science and technology*. 2007 Jan 15;20(3):R15.
- [15] Kikuchi Y, Yamashita K, Kumada A, Hidaka K, Tatamidani K, Masuda T. Partial discharge characteristics in composite insulation systems with PPLP for HTS cable. *InJournal of Physics: Conference Series* 2014 May 12 (Vol. 507, No. 3, p. 032024). IOP Publishing.
- [16] Pamidi S, Kim CH, Graber L. High-temperature superconducting (HTS) power cables cooled by helium gas. *InSuperconductors in the Power Grid* 2015 Jan 1 (pp. 225-260). Woodhead Publishing.
- [17] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *nature*. 2001 Mar;410(6824):63-4.
- [18] Masur L, Parker D, Tanner M, Podtburg E, Buczek D, Scudiere J, Caracino P, Spreafico S, Corsaro P, Nassi M. Long length manufacturing of high performance BSCCO-2223 tape for the Detroit Edison power cable project. *IEEE transactions on applied superconductivity*. 2001 Mar;11(1):3256-60.
- [19] Turrioni D, Barzi E, Lamm MJ, Yamada R, Zlobin AV, Kikuchi A. Study of HTS wires at high magnetic fields. *IEEE transactions on applied superconductivity*. 2009 Jun 5;19(3):3057-60.

- [20] Li X, Rupich MW, Thieme CL, Teplitsky M, Sathyamurthy S, Thompson E, Buczek D, Schreiber J, DeMoranville K, Lynch J, Inch J. The development of second generation HTS wire at American superconductor. *IEEE transactions on applied superconductivity*. 2009 Jun 30;19(3):3231-5.
- [21] Rupich MW, Li X, Thieme C, Sathyamurthy S, Fleshler S, Tucker D, Thompson E, Schreiber J, Lynch J, Buczek D, DeMoranville K. Advances in second generation high temperature superconducting wire manufacturing and R&D at American Superconductor Corporation. *Superconductor Science and Technology*. 2009 Dec 9;23(1):014015.
- [22] Baliga, S., & Jain, A. L. (1989). Effect of compositional variation on the properties of Y-Ba-Cu-O compounds. *Applied Physics A*, 48(5), 419-422.
- [23] Kulpa A, Chaklader AC, Roemer G. Sintering time effect on electrical properties of YBa₂Cu₃O_x. *Physica C: Superconductivity*. 1992 Jan 1;190(3):219-24.
- [24] Sampathkumar, T. S., Srinivasan, S., Nagarajan, T., & Balachandran, U. (1994). Properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ}-BaBiO₃ composite superconductors. *Applied superconductivity*, 2(1), 29-34.
- [25] Wu XS, Jiang SS, Chen WM, Lin J, Pan FM, Jin X, Gou C, Chen DF, Sun K. Structural Changes of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconductor with Co Substitution. *Journal of superconductivity*. 1997 Oct;10(5):519-26.
- [26] Samuel, E. I., Bai, V. S., Kumar, N. H., & Malik, S. K. (2001). Dc magnetic properties of Mn doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor. *Superconductor Science and Technology*, 14(7), 429.
- [27] Dogra A, Rayaprol S, Shah NA, Kuberkar DG. EFFECT OF Co-Ga PAIRED SUBSTITUTION ON SUPERCONDUCTIVITY IN YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Modern Physics Letters B*. 2004 May 10;18(11):485-92.
- [28] Azzouz, F. B., Zouaoui, M., Mani, K. D., Annabi, M., Van Tendeloo, G., & Salem, M. B. (2006). Structure, microstructure and transport properties of B-doped YBCO system. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 442(1), 13-19.
- [29] Roeser HP, Hetfleisch F, Huber FM, Von Schoenermark MF, Stepper M, Moritz A, Nikoghosyan AS. A link between critical transition temperature and the structure of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Acta Astronautica*. 2008 Jun 1;62(12):733-6.

- [30] Albiss BA, Obaidat IM, Gharaibeh M, Hatamleh W, Barhoum SA, Hasan MK. Magneto-transport properties of polycrystalline $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{B}$ and Mn). *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. 2009 Sep;44(9):930-6.
- [31] Chakraborty T, Gahtori B, Soni A, Okram GS, Agarwal SK, Chen YS, Kuo YK, Rao A, Sarkar CK. Electrical and thermal properties of bulk superconductors $\text{Eu}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$ and Mn). *Physica C: Superconductivity*. 2010 Feb 1;470(3):244-9.
- [32] Ghosh AK, Jamadar TA, Roy A. Upper critical field and coefficient of magnetoresistance in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ and $\text{NdBa}_2\text{Cu}_2.9\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7-y}$. *Physica C: Superconductivity*. 2012 Dec 14;483:144-8.
- [33] Sharma PK, Samariya A, Dhawan MS, Singhal RK. STUDY OF SUBSTITUTION OF Zn FOR Cu IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ SYSTEM. In *International Journal of Modern Physics: Conference Series* 2013 (Vol. 22, pp. 583-588). World Scientific Publishing Company.
- [34] Fadilah BN, Halim SA, Hashim M, Ain RS, Amalina HA, Kechik MM. Effects of $(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3)_x$ ($x = 0.0, 0.8, 1.0$) Additions on the Structural and Superconducting Transition Temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System. In *Advanced Materials Research* 2014 (Vol. 895, pp. 75-78). Trans Tech Publications Ltd.
- [35] Wang W, Chen Q, Cui Q, Ma J, Zhang H. Preparation of c-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ polycrystalline ceramics by sol-gel method. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2015 Apr 15;511:1-3.
- [36] Fei JI, ZHANG H, Wenzhang WA, Xiang LI, Qingming CH. Improvement in structure and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ceramics superconductors by optimizing sintering processing. *Journal of Rare Earths*. 2017 Jan 1;35(1):85-9.
- [37] Sahoo B, Routray KL, Panda B, Samal D, Behera D. Excess conductivity and magnetization of CoFe_2O_4 combined with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ as a superconductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019 Sep 1;132:187-96.
- [39] RAMLI A, MANHORIL N, MANSOR WN. THE INFLUENCES OF Cr_2O_3 ADDITION ON STRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTOR. *Journal of Sustainability Science and Management*. 2020 Apr;15(3):3-9.
- [40] Ozturk O, Nefrow AR, Bulut F, Ada H, Turkoz MB, Yildirim G. Effect of Co/Cu partial replacement on fundamental features of Y-123 ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020 May;31(10):7630-41.

- [41] Jannah AN, Thang SG, Kong C, Ilhamsyah AB, Chen SK, Abd-Shukor R. Effects of Yb on the electrical and microstructural properties of $(Y_{1-x}Yb_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0-1.0$) superconductor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2021 Jan 1;16:150903.
- [42] ÖZABACI M. Impurity effects on activation energy, structure and physical properties of Ybco superconductor. *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series A2-A3 Physical Sciences and Engineering.* 2021;63(1):42-57.
- [43] Smart LE, Moore EA. *Solid state chemistry: an introduction.* CRC press; 2012 May 29.
- [44] Parida SK, Mohapatra J, Mishra DK. Structural and magnetic behavior of spinel $CuMn_2O_4$ synthesized by co-melting technique. *Materials Letters.* 2016 Oct 15;181:116-8.
- [45] Chiang CC, Poeppelmeier KR. Structural investigation of oxygen-deficient perovskite $CaMnO_2$. *Materials Letters.* 1991 Sep 1;12(1-2):102-8.
- [46] Berbenni V, Milanese C, Bruni G, Cofrancesco P, Marini A. Solid state synthesis of $CaMnO_3$ from $CaCO_3$ - $MnCO_3$ mixtures by mechanical energy. *Zeitschrift für Naturforschung B.* 2006 Mar 1;61(3):281-6.
- [47] Katano S, Yamaya K, Fernandez-Baca JA, Funahashi S. Crystal structure of the tetragonal superconductor $CaLaBaCu_3O_x$ ($6.69 \leq x \leq 6.94$). *Physica C: Superconductivity.* 1993 Nov 10;217(1-2):73-8.
- [48] Krishnamoorthy TS, Mahadevan N, Desai SS. On the determination of hole concentration and oxygen stoichiometry in thallium cuprate superconductors. *Journal of Solid State Chemistry.* 1992 Sep 1;100(1):182-5.
- [49] Lei P, Chen X, Yan Y, Zhu J. The tunable dielectric properties of sputtered yttrium oxide films. *Applied Physics A.* 2021 Feb;127(2):1-8.
- [50] Fedorov PP, Tkachenko EA, Kuznetsov SV, Voronov VV, Osiko VV, Samarina KS, Batyrev NI, Gontar IV, Ivanov VK. Yttrium oxide nanopowders from carbonate precursors. *Russian journal of inorganic chemistry.* 2010 Jun;55(6):821-7.
- [51] Borovkova LB, Lukin ES, Poluboyarinov DN, Sapozhnikova EB. Sintering and properties of yttrium oxide ceramics. *Refractories.* 1970 Nov;11(11):717-22.
- [52] Phiwdang K, Suphankij S, Mekprasart W, Pecharapa W. Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors. *Energy procedia.* 2013 Jan 1;34:740-5.

- [53] YONGLIANG H. Structural, optical and electrical properties of Cu-In-O thin films prepared by plasma-enhanced CVD.
- [54] Soltanianfard MJ, Firoozadeh A. Synthesis and characterization of copper (II)-oxide nanoparticles from two Cu (II) coordination polymers. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*. 2016 Apr 1;27(2):113-7.
- [55] Lastovina TA, Budnyk AP, Khaishbashev GA, Kudryavtsev EA, Soldatov AV. Copper-based nanoparticles prepared from copper (II) acetate bipyridine complex. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2016;81(7):751-62.
- [56] Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition 2007-2008*. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2007, p. 4-49
- [57] O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 164
- [58] Pishdadian S, Ghaleno AS. Influences of annealing temperature on the optical and structural properties of manganese oxide thin film by Zn doping from sol-gel technique. *Acta Phys. Pol. A*. 2013 Apr 1;123:741-5.
- [59] Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique. *Int J Chem Chem Eng*. 2013;3(3):155-60.
- [60] Herbert WC. The alkaline manganese dioxide dry cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 1952 Aug;190C-1C.
- [61] Godillot G, Guerlou-Demourgues L, Croguennec L, Shaju KM, Delmas C. Effect of temperature on structure and electronic properties of nanometric spinel-type cobalt oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013 May 9;117(18):9065-75.
- [62] Mourachkine A. *Room-temperature superconductivity*. Cambridge Int Science Publishing; 2004.
- [63] Wang W. *An investigation into high temperature superconducting flux pump technology with the circular type magnetic flux pump devices and YBaCuO films* (Doctoral dissertation, University of Cambridge).
- [64] Landau LD, Lifshitz EM. *Statistical Physics: Volume 5*. Elsevier; 2013 Oct 22.
- [65] Landau LD. *Collected papers of LD Landau*. Pergamon; 1965.

- [66] Paszkowicz W, Piętosa J, Woodley SM, Dłużewski PA, Kozłowski M, Martin C. Lattice parameters and orthorhombic distortion of CaMnO₃. Powder Diffraction. 2010 Mar;25(1):46-59.
- [67] Fratino, L. (2017). *Antiferromagnetism, Superconductivity, Pseudogap and Their Interplay with the Mott Transition* (Doctoral dissertation, Royal Holloway, University of London).
- [68] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.
- [69] Wesche R. Physical properties of high-temperature superconductors. John Wiley & Sons; 2015 Jul 7.
- [70] Vishik, I. (2013). *Low energy excitations in cuprate high temperature superconductors: Angle-resolved photoemission spectroscopy studies*. Stanford University.
- [71] Proust C, Vignolle B, Levallois J, Adachi S, Hussey NE. Fermi liquid behavior of the in-plane resistivity in the pseudogap state of YBa₂Cu₄O₈. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2016 Nov 29;113(48):13654-9.
- [72] Presland MR, Tallon JL, Buckley RG, Liu RS, Flower NE. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors. Physica C: Superconductivity. 1991 May 15;176(1-3):95-105.
- [73] Liang R, Bonn DA, Hardy WN. Evaluation of CuO 2 plane hole doping in YBa₂Cu₃O_{6+x} single crystals. Physical Review B. 2006 May 25;73(18):180505.
- [74] Souliou SM. High pressure study of high-temperature superconductors.
- [76] Helmer Fjellvåg and Anja Olafsen Sjøstad. Synthesis; sol-gel . Lectures at CUTN spring 2016 ,Department of chemistry,University of Oslo
- [77] Hofmann P. Solid state physics: an introduction. John Wiley & Sons; 2015 May 26.
- [78] Match! - Phase Identification from Powder Diffraction, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>
- [79] Quirós Olozábal M, Gražulis S, Girdzijauskaitė S, Merkys A. Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database.
- [80] Gražulis S, Merkys A, Vaitkus A, Okulič-Kazarinas M. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. Journal of applied crystallography. 2015 Feb 1;48(1):85-91.

- [81] Beddiaf S, Chihi S, Bouguettaia H, Mechri ML, Mahdadi N. Qualitative and quantitative evaluation of quartz in different granular types of Ouargla region sand dunes–Algeria. *Silicon*. 2017 Jul;9(4):603-11.
- [82] Rietveld HM. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*. 1967 Jan 10;22(1):151-2.
- [83] Gaska K, Xu X, Gubanski S, Kádár R. Electrical, mechanical, and thermal properties of LDPE graphene nanoplatelets composites produced by means of melt extrusion process. *Polymers*. 2017 Jan;9(1):11.
- [84] Durrani SK, Hussain SZ, Saeed K, Khan Y, Arif M, Ahmed N. Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels. *Turkish Journal of Chemistry*. 2012 Jan 30;36(1):111-20.
- [85] Gromov A, Kwon YS, Choi PP. Interaction of tungsten nanopowders with air under different conditions. *Scripta materialia*. 2005 Mar 1;52(5):375-80.
- [86] Katelnikovas A. Sol-gel preparation of nanocrystalline CaWO₄. *Lithuanian Journal of Physics and Technical Sciences*. 2007;47(1):63-8.
- [87] Patil KC, Aruna ST, Ekambaram S. Combustion synthesis. *Current opinion in solid state and materials science*. 1997 Apr 1;2(2):158-65.
- [88] Członka S, Bertino MF, Kośny J, Shukla N. Freeze-drying method as a new approach to the synthesis of polyurea aerogels from isocyanate and water. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018 Sep;87(3):685-95.
- [89] Cousin P, Ross RA. Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering: A*. 1990 Nov 20;130(1):119-25.
- [90] Nikolic N, Mancic L, Marinkovic Z, Milosevic O, Ristic MM. Preparation of fine oxide ceramic powders by freeze drying. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* 2001 Sep 1 (Vol. 26, No. 5, pp. 35-41). No longer published by Elsevier.
- [91] Basa M. Synthesis & Characterization of Silica Coated Iron oxide Nanoparticles by Sol-Gel Technique (Doctoral dissertation).
- [92] Don Okpala V. Uche. Sol-gel technique: A veritable tool for crystal growth *Advances in Applied Science Research*, 2013, 4(1):506-510
- [93] *Materials Science. Special Issue Editor* Michelina Catauro
Michelina Catauro. Sol-Gel Chemistry Applied to Second University of Naples Italy

- [94] Sutka A, Mezinskis G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. 2012 Jun;6(2):128-41.
- [95] Anikeev, V.I., 2010. Hydrothermal synthesis metal oxide nanoparticles. In *XIII International science and technology conference High-tech chemical technologies-2010 with elements of Scientific school for young people Innovation in chemistry: achievements and prospects. Summary of reports*.
- [96] Berbenni V, Milanese C, Bruni G, Cofrancesco P, Marini A. Solid state synthesis of CaMnO_3 from CaCO_3 - MnCO_3 mixtures by mechanical energy. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2006 Mar 1;61(3):281-6.
- [97] Katano S, Yamaya K, Fernandez-Baca JA, Funahashi S. Crystal structure of the tetragonal superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ ($6.69 \leq x \leq 6.94$). *Physica C: Superconductivity*. 1993 Nov 10;217(1-2):73-8.
- [98] Shrivastava SK. Synthesis of high-TC superconducting cuprate materials through solid state reaction route. *International Journal of Engineering, Science and Mathematics*. 2018;7(3):91-5.
- [99] Maki SA, Mahmoud OA. The thickness effect of CuO thin films on electrical and gas sensing properties. *JMEST*. 2017;4:7652-8.
- [100] Chauhan D, Satsangi VR, Dass S, Shrivastav R. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Bulletin of Materials Science*. 2006 Dec 1;29(7).
- [101] Antao SM, Hassan I. BaCO_3 : high-temperature crystal structures and the $\text{Pmcn} \rightarrow \text{R3m}$ phase transition at 811°C . *Physics and Chemistry of Minerals*. 2007 Oct;34(8):573-80.
- [102] Arvanitidis I, Siche D, Seetharaman S. A study of the thermal decomposition of BaCO_3 . *Metallurgical and materials transactions B*. 1996 Jun;27(3):409-16.
- [103] Abraham R, Thomas P S, Kuryan S, Issac J, Nandakumar K, Thomas S. Structural and mechanical properties of YBCO-polystyrene composites. *Journal of applied polymer science*. 2010 Oct 15;118(2):1027-41.
- [104] Chamekh S, Bouabellou A. The Effects of Magnetic Dopant on the Structural and Electrical Properties in Superconducting $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramic. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2018 Jan 31;8(01):1.
- [105] Katano, S., Yamaya, K., Fernandez-Baca, J. A., & Funahashi, S. (1993). Crystal structure of the tetragonal superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ ($6.69 \leq x \leq 6.94$). *Physica C: Superconductivity*, 217(1-2), 73-78.

- [106] Algarni R, Almessiere MA, Slimani Y, Hannachi E, Azzouz FB. Enhanced critical current density and flux pinning traits with Dy₂O₃ nanoparticles added to YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021 Jan 25;852:157019.
- [107] Gupta, S., Yadav, R. S., Lalla, N. P., Verma, G. D., & Das, B. (2010). Microstructural and superconducting properties of YBa₂Cu_{3-x}CoxO_{7-δ} system. *Integrated Ferroelectrics*, 116(1), 68-81.
- [108] Dogra, A., Rayaprol, S., Shah, N. A., & Kuberkar, D. G. (2004). EFFECT OF Co–Ga PAIRED SUBSTITUTION ON SUPERCONDUCTIVITY IN YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Modern Physics Letters B*, 18(11), 485-492.
- [109] Dogra A, Rayaprol S, Shah NA, Kuberkar DG. EFFECT OF Co–Ga PAIRED SUBSTITUTION ON SUPERCONDUCTIVITY IN YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Modern Physics Letters B*. 2004 May 10;18(11):485-92.
- [110] Singhal RK. How the substitution of Zn for Cu destroys superconductivity in YBCO system?. *Journal of alloys and compounds*. 2010 Apr 9;495(1):1-6.
- [111] Xue R, Chen Z, Dai H, Li T, Xue Y, Hao J. Effects of Fe doping on crystal structure, superconductivity and Raman spectra in SmBa₂Cu₃O_{7-δ} systems. *Physica C: Superconductivity*. 2012 May 1;475:20-3.
- [112] Mary, T. A., & Varadaraju, U. V. (1992). Structure and superconductivity studies on the Ga doped system, NdBa₂Cu_{3-x}GaxO_{7-δ}. *Materials research bulletin*, 27(4), 447-457.
- [113] Sonntag R, Hohlwein D, Hoser A, Prandl W, Schäfer W, Kiemel R, Kemmler-Sack S, Löscher S, Schlichenmaier M, Hewat AW. Structural changes of the superconductor YBa₂Cu₃O₇ by cobalt substitution. A high-resolution neutron powder diffraction study. *Physica C: Superconductivity*. 1989 Jun 1;159(1-2):141-9.
- [114] Suleiman BM, Börjesson L. The effects of cobalt substitution on the thermal diffusivity of YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor. *Journal of superconductivity*. 1997 Dec;10(6):663-8.
- [115] Liu L, Dong C, Zhang J, Li J. The microstructure study of Co-doped YBCO system. *Physica C: Superconductivity*. 2002 Sep 1;377(3):348-56.
- [116] Wang A, Wang X, Cao Y, Li X, Wang Y, Gao L, Lu H, Zhang J, Li P. Ionic cluster effect in suppression of superconductivity in Ni-and Co-doped YBCO systems. *Low Temperature Physics*. 2008 Mar;34(3):168-72.

- [117] Shrivastava SK. Synthesis of high-TC superconducting cuprate materials through solid state reaction route. *International Journal of Engineering, Science and Mathematics*. 2018;7(3):91-5.
- [118] Dadras S, Falahati S, Dehghani S. Effects of graphene oxide doping on the structural and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2018 May 15;548:65-7.
- [119] Regnier, S., Alfred-Duplan, C., Vacquier, G., & Marfaing, J. (1996). Effect of Mn inclusion in superconducting YBCO-based composites. *Applied superconductivity*, 4(1-2), 41-51.
- [120] Kallias G, Niarchos D. Effect of the Mn substitution on the $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ superconductor ($0 < x \leq 0.08$, $6 < y < 7$). *Superconductor Science and Technology*. 1992 Feb 1;5(2):56.
- [121] Chamekh S, Bouabellou A. The Effects of Magnetic Dopant on the Structural and Electrical Properties in Superconducting $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramic. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2018 Jan 31;8(01):1.
- [122] Aoki R, Takahashi S, Murakami H, Nakamura T, Nakamura T, Takagi Y, Liang R. Superconductivity and magnetism in Co substituted YBCO compounds. *Physica C: Superconductivity*. 1988 Oct 1;156(3):405-12.
- [123] Jardim RF, Gama S, De Lima OF, Zacarelli S. Microstructure and superconducting fraction in the $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. *Solid state communications*. 1988 Dec 1;68(9):835-9.
- [124] Rao A, Radheshyam S, Das A, Gahtori B, Agarwal SK, Lin YF, Sivakumar KM, Kuo YK. Effect of Mn doping on the specific heat of the high TC superconductor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE= Y, Gd). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006 Feb 27;18(11):2955.
- [125] Dhingra I, Kashyap SC, Das BK. Microstructural features and superconducting properties of Mn-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Journal of materials research*. 1994 Nov;9(11):2771-7
- [126] Mohd Yusuf, N.N., Awang Kechik, M.M., Baqiah, H., Soo Kien, C., Kean Pah, L., Shaari, A.H., Wan Jusoh, W.N.W., Sukor, A., Izzati, S., Mousa Dihom, M. and Talib, Z.A., 2019. Structural and superconducting properties of thermal treatment-synthesised bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor: Effect of addition of SnO_2 nanoparticles. *Materials*, 12(1), p.92.

- [127] A. N. Jannah^{1*}, I. Mariana² and A. Shanthi¹. Effects of Ni₂O₃ Addition on YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Ni₂O₃)_x Superconductor. *Malaysian Journal of Chemistry*, 2020, Vol. 22 (1), 1-7
- [128] Hapipi NM, Shaari AH, Kechik MM, Tan KB, Abd-Shukor R, Suib NR, Chen SK. Effect of Heat Treatment Condition on the Phase Formation of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconductor. *Solid State Phenomena*. 2017 Oct 1;268:305.
- [129] Liang R, Bonn DA, Hardy WN. Evaluation of CuO 2 plane hole doping in YBa₂Cu₃O_{6+x} single crystals. *Physical Review B*. 2006 May 25;73(18):180505.

