The Partial Substitution by Lanthanum (La) and its effect on Dielectric Properties for (BSCCO) Superconductor Compound ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$)

الاستبدال الجزئي بعنصر اللانثانيوم (La)وأثره على الخصائص العزلية للنظام فائق التوصيل الكهربائي (BSCCO) $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$

كريم علي جاسم ، حيدر صاحي حسين
جامعة بغداد - كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)

الخلاصة:

تم تحضير المركب فائق التوصيل ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$)،حيث (X=0.05,0.1,0.15,0.2) ، بطريقة تفاعل الحالة الصلبة،تم استخدام تقنية حيود الاشعه السينيه (XRD) والتي اظهرت نتائجها ان النظام البلوري لجميع العينات كان معيني قائم (Orthorhombic)،ونقصان في تركيز الطور النقي(Bi-2223) وزيادة الأطوار الثانوية (Bi-2212،Bi2201) بزيادة تركيز(La) مع ظهور بعض الشوائب. كذلك تم التحري عن سلوك العينات من حيث المقاومية الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة حيث أظهرت كل من العينات (x=0.05,0.1) سلوك شبه موصل في حين أظهرت العينات (x=0.15,0.2) سلوك فائق التوصيل.بعد ذلك تم دراسة الخواص العزلية للعينات (ثابت العزل الحقيقي، ثابت العزل الخيالي ، الفقدان العزلي،التوصيلية الكهربائية المتناوبة) كدالة للتردد وللمدى(50Hz-1MHz) في درجة حرارة الغرفة، وقد لوحظ تغير واضح في الخواص العزلية بزيادة تركيز اللانثانيوم(La) .

Abstract

The superconductor compound ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$) with (x=0,0.05,0.1,0.15,0.2)is prepared by solid state reaction method(SSR). We used the X-ray diffraction technique (XRD) which shows an orthorhombic crystalline system for all the specimens ,also shows that the changing in (La) concentration leads to decrement in concentration of (Bi-2223), increment in (Bi-2212) &(Bi-2201) with appearance of some impurities. Behavior of samples is investigated for electrical resistivity and critical temperature, the samples (x=0.05,0.1) show the semiconductor behavior and other samples (x= 0.15,0.2) show the superconductor transition. The electrical properties((real Dielectric constant , imaginary Dielectric constant , Loss tangent and Alternating conductivity) are measured as a function of frequency with rang(50Hz-1MHz) at room temperature, The results are demonstrate the evident change in the dielectric properties with increasing (La) concentration.

المقدمة:

بعد اكتشاف المواد السيراميكية ذات الاساس(CuO) (التي درجة حرارتها الحرجة قريبة من (100k)) بوقت قصير،تم اكتشاف وتحضير مركبات فائقة التوصيل ذات درجات حرارة حرجة اعلى منها مثل نظام(BSCCO) .[1].

ان المصطلح (BSCCO) هو اختصار للنظام فائق التوصيل ذو درجة الحرارة العالية(HTSC) الذي يتالف من اكاسيد العناصر (البزموث،السترونتيوم،الكالسيوم،النحاس) والذي صيغته الكيميائية العامة ($Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$) حيث (n=1,2,3) و هو يحظى باهتمام مميز بسبب قابليته عند الترددات العالية وكذلك يمتاز بدرجة حرارة حرجة عالية ، وديمومة ومقاومة كيميائية جيدة ضد الرطوبة وعدم احتوائه على عناصر ترابية نادرة ، ولهذا فقد بذلت الجهود الكبيرة والمميزة في دراسة طرق التحضير والمعالجات والخواص لهذا النظام.[2-5]

أن النظام فائق التوصيل ذو الأساس البزموث (Bi-based) يمتلك تركيب طبقي،وطبقا لهذا التركيب فانه يتكون من ثلاثة أطوار مختلفة هي(Bi-2201)، (Bi-2212)،(Bi-2223).[6]، حيث ان الرقم الأخير من كل طور يشير إلى عدد طبقات أوكسيد النحاس(CuO) والتي لها درجات حرارة حرجة(110,80,10)كلفن على التوالي والتي تشير إلى الدرجات الحرارية التي تصبح عندها المقاومة الكهربائية تساوي صفر(R=0).[7].

من الصعب تحضير الطور(Bi-2223) والذي يمتاز بأعلى درجة حرارة حرجة(110k) من بين الاطوار الثلاثة كطور منفرد ، ان الخواص للمواد فائقة التوصيل الكهربائي يمكن السيطرة عليها بواسطة استبدال او إضافة عنصر يختلف في نصف

القطر الأيوني وكذلك في خواص التاصر ،أن تحسين أو تدهور الخواص الفائقة التوصيل تعتمد على خواص العناصر المضافة أو المستبدلة في التركيب البلوري.لهذا فان معظم الأبحاث ركزت على هذا الطور لتحسين اليات تشكيله وخصائصه بالاعتماد على دراسة الاستبدال.[8]

ان كل مركبات (CuO) هي عوازل.وبواسطة استبدال ذرات معينة في وحدة الخلية فان هذه المواد ممكن ان تسلك سلوك معدني وممكن ان تصبح فائقة التوصيل،ان درجة حرارة الانتقال تعتمد بشدة على كثافة الحالات عند مستوى فيرمي و هذا العامل له تأثير قوي عند تطعيم المركبات السيراميكية بذرات اخرى تختلف بتكافؤها لتزويدها بالكترونات او فجوات اضافية والتي توفرها لتتحول الى مادة فائقة التوصيل.[9]

ان الخواص فائقة التوصيل والخواص الانتقالية للمركبات ذات الاساس(CuO)عالية درجة الحرارة هي متباينة الخواص بصورة كبيرة.[12-10]

وكذلك من الصفات الشائعة لكل المركبات فائقة التوصيل ذات الاساس(CuO)هي عدم اعتماد التوصيلية المتناوبة على التردد وكذلك امتلاكها ثابت العزل الواطئ عند الترددات العالية بحدود(60GHz) وعند درجة حرارة الغرفة ،وان قابلية الاستقطاب للمادة ممكن ان تدل او تتضمن اعتماد التوصيلية على التردد.وان الاختلاف النوعي في التوصيلية بين الاتجاهين (المستوي(a,b) والاتجاه (c)) يوحي بوجود آليتين مختلفتين للتوصيل ممكن ان تعمل في كلا الاتجاهين الاولى والتي هي باتجاه المستوي (a,b) والتي تظهر مقاومة نوعية ذات سلوك معدني، بينما الاخرى والتي هي باتجاه محور(c) وهي لاتزال محل الاختلاف والجدل.

حيث بينت الدراسة ان ثابت العزل الحقيقي للبلورة المفردة ذات نقص الاوكسجين من النظام (YBCO) هو(k=10) باتجاه المحور(c) وعند درجة حرارة الغرفة وخارج هذه النطاق فان طبقات اوكسيد النحاس لم تظهر استقطابية عالية بالاتجاه (c) وكذلك اظهرت الدراسة انخفاض في قيمة ثابت العزل الحقيقي بالنسبة للبلورة المفردة بينما للنظام متعدد التبلور فقد اظهرت ثابت عزل عالي جدا (k=600) ،ان ثابت العزل العالي لنظام (YBCO) يعزى الى الطبيعة الحبيبية للمادة والتي ممكن ان تظهر الازدواج السعوي بين الحبيبات ،و اظهرت الدراسة عدم اعتماد التوصيلية المتناوبة للنماذج المتعددة التبلور و ذات الاوكسجين الكامل على التردد حتى(200MHz) بينما النماذج ذات نقص الاوكسجين فقد اظهرت نفس السلوك حتى (1MHz). وكذلك ان ثابت العزل الحقيقي للنماذج ذات نقص الاوكسجين كان بحدود (600-100) والتي ممكن تفسيرها بسبب تكون متسعات عند الحدود الحبيبية او بسبب اختلاف الكثافات او المسامية.وقد تم قياس التوصيلية المتناوبة للنماذج المكتملة الاوكسجين والناقصة الاوكسجين بالاتجاهات المحور(c) وكذلك المحورين(a,b) حتى (1GHz) وقد وجد عدم اعتماد التوصيلية المتناوبة على التردد، وان تحديد التوصيلية المتناوبة في المواد عالية درجة الحرارة ممكن ان تستعمل في تحديد الاليات والانماط ،ان احدى العلامات البارزة في توصيلية القفز في الانظمة مع تحديد حالات الكترون هي اعتماد التوصيلية المتناوبة على التردد،ان قفز الالكترون بين موقعين ممكن ان يعطي مساهمة في التوصيلية المتناوبة المعتمدة على التردد و ان طول القفز المتناوب يصبح مشابه او اصغر من طول القفز المستمر لهذا فان التوصيلية المتناوبة تبدأ بتجاوز التوصيلية المستمرة. [14-13]

ولقد بين الباحث[15] ،في عام(2012)، والتي درست تاثير الاستبدال الجزئي لعنصر البزموث بالمركب(CuPb)في النظام (Bi-2223) ان التركيب البلوري للنظام هو معيني قائم،والذي يشمل الطبقات الحيوية لاوكسيد النحاس والطبقات العازلة والتي ممكن ان تعمل كخزانات للشحنات والتي تكون نشيطة الكترونيا لمنح الفجوات او الالكترونات لطبقات اوكسيد النحاس.

وقد بين الباحث[16] ، في عام (2013)، ان تاثيراستبدال(CuPb) بدلا من البزموث في النظام (Bi-2223)على الخواص العزلية ضمن المدى(100hz-100khz)اظهر الاعتماد الكبير والمباشر للخواص العزلية على التردد وكذلك اعتمادها على نسبة (CuPb).

وقد بين الباحث[17] ،في عام(2002)، في دراسته لتاثير اضافة الانديوم على الخواص العزلية للمركب($Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}In_xO_y$)حيث($0\leq x\leq 0.15$) والذي قام بدراستها عند درجة حرارة الغرفة حيث وجد زيادة ثابت العزل بازدياد تركيز الانديوم وفسر ذلك على اساس الزيادة في الاستقطاب ، بينما اظهرت النتائج تناقص في ظل الفقدان بازدياد تركيز الانديوم وعزى ذلك الى الفقدان العزلي للنماذج المطعمة وكذلك بين تناقص في تركيز الحاملات بازدياد تركيز الانديوم،وهذه ممكن ان تعزى الى عدم التوازن في الشحنات والتي تؤدي الى تناقص الفجوات في النظام.

وقد بين الباحث [18] ، في عام (2014)، في دراسته لتاثير استبدال (Mg) بدلا من (Ca) في المركب ($Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Mg_xCu_3O_{10+\delta}$) حيث($0\leq x\leq 0.5$) على الخواص العزلية عند درجة حرارة الغرفة ،ان جميع الخواص العزلية تعتمد وبصورة كبيرة على التردد ضمن المدى(25kHz-5MHz).

وقد بينت الدراسة التي تقدم بها[19] ،في عام(2014)، والتي درست تاثير استبدال الكادميوم بدل من الكالسيوم للمركب (Bi-2223) وبالنسب(0,0.1,0.2,0.3) على الخواص العزلية (ثابت العزل الحقيقي والخيالي ،ظل الفقدان)عند درجة حرارة الغرفة وضمن مدى تردد(50-5MHz)حيث اظهرت النتائج ان الخواص العزلية تغيرت مع ازدياد كل من التردد وتركيز الكادميوم. حيث لاحظ ازدياد ثابت العزل الحقيقي عند ازدياد التردد وعند درجة حرارة الغرفة ومن ثم تصبح ذات قيم متقاربة عند كل الترددات للعينات(0,0.3) وعزى ذلك الى تغير طبيعة المادة اما النماذج (0.1,0.2) فكانت قيمها متغيرة.اما كل من ثابت العزل الخيالي وظل الفقدان العزلي فكانت تقل بازدياد التردد وزيادة تركيز الكادميوم عند درجة حرارة الغرفة وللنماذج(0,0.3) وبين (8-0) للنماذج(0.1,0.2) بينما يبقى ظل الفقدان العزلي بنفس القيم مع زيادة قليلة للنماذج(0.1,0.2).

من جهة اخرى قام الباحث[20].في عام(2012)، بدراسة تاثير الاستبدال اللانثانيوم بدلا من الكالسيوم حيث ادت النتائج الى انخفاض في نسبة الطور الثالث بزيادة تركيز اللانثانيوم في حين وجد زيادة في الطور الثاني وكذلك نقصان في درجة الحرارة الحرجة وتحول المادة من مادة فائقة التوصيل الى مادة عازلة وذلك بزيادة تركيز اللانثانيوم.

وقد بين الباحث[21] ،في عام (1992)، انه عند اضافة (Ga) بدلا من(Ca)الى النظام(Bi-2223)تحول المادة من فائقة التوصيل الى مادة عازلة. وفسرها عل اساس ان تركيز حاملات الشحنة يتناقص بازدياد نسبة التطعيم والذي يتطابق مع التناقص في درجة حرارة الانتقال.

ان استبدال النحاس باغلب الايونات المعدنية ينتج تدهور في الخواص فائقة التوصيل،وبالرغم من ان هذا التدهور يعتمد على نوعية الايون،عموما فان التدهور الاكبر يحدث عند استبدال الايون محل ايون النحاس في طبقات الاوكسيد النحاس،بينما يحدث بصورة اقل عندما يستبدل الايون بالسلسلة الخطية للنحاس.[22]

وقد بينت الدراسة.[23]، في عام(1989)، ان تاثير استبدال المغنيسيوم بدلا من النحاس للمركب فائق التوصيل من الطور الثالث وبالنسب(0-0.7)حيث اظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية على احتواء التركيب البلوري على الطور (Bi-2212)مع وجود اطوار اخرى من الشوائب في حين اظهرت فحوصات االمقاومية الكهربائية تاثير قليل على درجة حرارة الانتقال الابتدائية وكذلك درجة حرارة الانتقال النهائية (عندما R=0).

وقد قام الباحث[24]، في عام (2011)، بدراسة تاثير استبدال النيكل بدلا من النحاس واظهرت النتائج انخفاض في درجة الحرارة الحرجة مع تحول بعض المركبات بنسب معينة من النيكل من مواد فاقة التوصيل الى مواد عازلة بزيادة تركيز النيكل.

وقد بين الباحث[25]،في عام(2008)، في دراسته لتاثير استبدال النحاس بالليثيوم ان التركيب البلوري للعينات كان معيني قائم وكذلك اظهرت الدراسة زيادة في درجة الحرارة الحرجة بزيادة تركيز الليثيوم

في حين بين[26] ،في عام (1993)،ان استبدال (Ge)بدلا من(Cu) الى النظام(Bi-2223) تتحول المادة من فائقة التوصيل الى مادة شبه موصلة حيث عزى ذلك الى ان تركيز حاملات الشحنة يتناقص بازدياد نسبة التطعيم والذي يتطابق مع التناقص في درجة حرارة الانتقال.

كذلك اظهرت الدراسة التي تقدم بها[27] .في عام (1998)، ان استبدال(V)بدلا من (Cu) الى النظام (Bi-2223) يؤدي الى تناقص حاملات الشحنة.

ان الخواص العزلية هي مهمة لكل من العوازل الكهربائية واشباه الموصلات،وعندما يوضع عازل كهربائي في مجال كهربائي خارجي فان هذا المجال(اذا كان ضعيف)يسبب استقطابا يتغير خطيا مع المجال،ان ثابت التناسب يحدد ثابت العزل الكهربائي،ان الاهمية تشمل كلا المجالين الساكن والمتغير مع الزمن وان ثابت العزل من الممكن ان يعتمد على تردد المجال الخارجي.[28]

تمتلك العوازل الكهربائية عدد قليل جدا من الالكترونات الحرة للمشاركة في التوصيلية الكهربائية الطبيعية،هكذا مادة لها خواص كهربائية مميزة بسبب قابلية المجال الكهربائي على استقطاب المادة لخلق دايبولات كهربائية ولهذا فان المواد الجزيئية العازلة تسمى بالجزيئات غير القطبية.[29]

وبالاضافة الى ظهور الدايبول في المادة بوجود المجال، فان وجود الدايبول ممكن ان يكون صفة دائمية للتركيب الجزيئي.[30]

وفي هذا العمل تم وبنجاح تحضير المركب فائق التوصيل $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$ متعدد التبلور ،و دراسة تاثير الاستبدال باللانثانيوم بدلا من النحاس على الخواص العزلية للمركب.

تحضير العينات:

حضرت العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وذلك باستخدام أوزان مناسبة من مساحيق اكاسيد عالية النقاوة من(Bi_2o_3,SrO,CaO,CuO,La_2O_3) (ذات نقاوة اكثرمن 99.9%) .جففت المساحيق تحت درجة حرارة(125℃) لمدة (1.5hr) للتخلص من بخار الماء ،ثم تم بعدها وزن كل العناصر المتفاعلة بواسطة ميزان رقمي حساس لمدى أربعة مراتب عشرية. تم خلط وطحن المساحيق بواسطة خلاط كهربائي دوامي ولمدة 6 ساعات للحصول على حالة التجانس المثلى وللحصول على مساحيق دقيقة. تم تجفيف المساحيق الناتجة في فرن التجفيف تحت درجة حرارة(125℃) لمدة(1.5hr). ثم كبست خلطات المساحيق الناتجة باستخدام مكبس هيدروليكي تحت ضغط كبس مقدارها ($7\ ton/cm^2$)ولمدة دقيقة واحدة ،على شكل أقراص ذات قطر (1.5cm) وسمك يتراوح بين(0.15-0.25cm).تم تلبيد العينات في الجو الاعتيادي وتحت درجة حرارة (750℃)ولمدة(140h) وبمعدل تسخين(5℃/min)وذلك للحصول على مادة مترابطة ولضمان عملية انتشار مثلى بين الذرات بصورة تدريجية .بعد ذلك تم تبريد العينات إلى درجة حرارة الغرفة بنفس معدل التسخين. بعد الحصول على العينات تم أجراء فحص(XRD) وذلك للحصول على الخواص التركيبية للعينات حيث تم فحص العينات ضمن مدى زاوية حيود (10-70) درجة وقد تم حساب ثوابت الشبيكة (a, b, c) رياضيا بالاعتماد على قانون براك في حيود الأشعة السينية،بعد ذلك تم قياس كثافة وحدة الخلية، ومن ثم تم حساب نسب الأطوار المتكونة في العينة بالاعتماد على العلاقة:

$$V_{(phase)}=\sum\Gamma_a/\sum\Gamma_1+\Gamma_2+...+\Gamma_n \quad \text{----------(1)}$$

حيث:Γ_a تمثل قيم الشدة لقمم الطور المطلوب تحديد نسبته، Γ_1 ،Γ_2 ،.....، Γ_n تمثل قيم الشدة لجميع القمم في (XRD).أما قياس المقاومية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة فتمت باستخدام تقنية المجسات الأربعة،حيث بردت العينات باستخدام النتروجين السائل .ولتحديد الخواص العزلية والتي تشمل ثابت العزل الكهربائي (الحقيقي والخيالي)والفقدان العزلي والتوصيلية المتناوبة فقد تمت من خلال حساب السعة(C)والموصلية(G)بالاستعانة بتحليل الممانعة باستخدام جهاز(LCR Meter) ولمدى تردد(50Hz-1MHz)وبحسب العلاقات التالية:[31]

$\dot{\varepsilon}=Cd/A\varepsilon_{\circ}$ ----------(2)

$\ddot{\varepsilon}=Gd/2\pi\rho\varepsilon_{\circ}$----------(3)

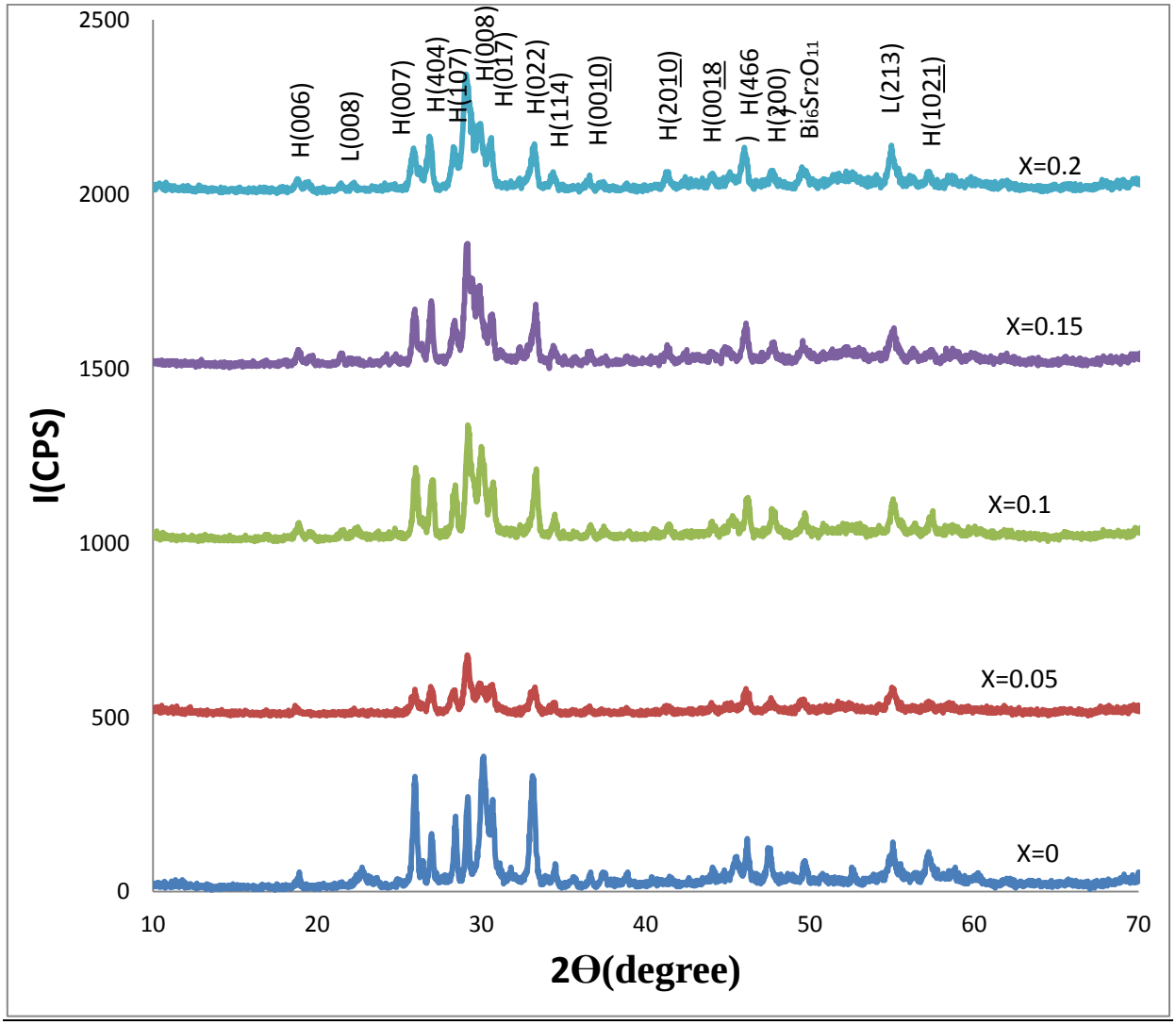
$\tan\delta=\ddot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}$----------(4)

$\sigma_{ac}=2\pi f\varepsilon_{\circ}\ddot{\varepsilon}$----------(5)

حيث:d يمثل سمك العينة،A تمثل مساحة الاقطاب، $\varepsilon_{\circ}$ تمثل سماحية الفراغ($8.85*10^{-12}F/m$).

ρهي المقاومية الكهربائية، $\dot{\varepsilon}$ تمثل ثابت العزل الحقيقي، $\ddot{\varepsilon}$ تمثل ثابت العزل الخيالي،f يمثل التردد،tanδ يمثل ظل الفقدان العزلي، σ_{ac}تمثل التوصيلية الكهربائية المتناوبة.

النتائج والمناقشة:



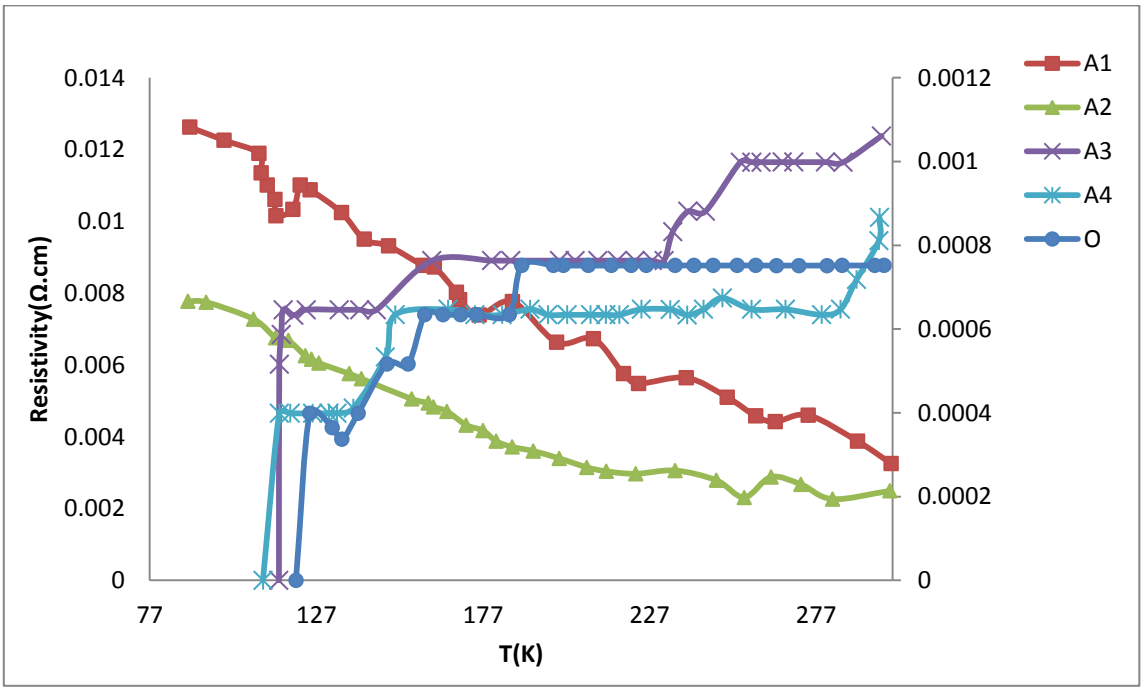
شكل رقم (1) مخطط حيود الاشعة السينية لجميع العينات.

من الشكل(1) الذي يبين نمط حيود الاشعة السينية(XRD)للنظام فائق التوصيل (BSCCO) المطعم باللانثانيوم فقد ظهر ان مواقع وقمم الحيود تبين ان كل النماذج تحتوي على نسبة عالية من الطور(Bi-2223) ذو درجة الحرارة العالية مع ظهور قمم قليلة من الاطوار(Bi-2212) و(Bi-2201) ذات درجة الحرارة الواطئة مع ظهور بعض اطوار الشوائب،وبمقارنة نسبة الطور(Bi-2223) في العينة النقية والعينات المطعمة باللانثانيوم وجد ان هناك تناقص ملحوظ في هذا الطور تقابله زيادة في الاطوار(Bi-2212)و(Bi-2201)وكذلك في نسبة الشوائب والتي تكدسه ممكن ان يسبب عيوبا في التركيب الداخلي للمركب،وهذا يتفق مع الدراسة التي تقدم بها.[20,32] ،وكذلك لوحظ انخفاض في شدة القمم بالنسبة للعينات المطعمة مقارنة بشدة القمم للعينة النقية، وهذا يتفق مع ما جاء به [32] في ان التطعيم باللانثانيوم يغير من استقرارية الطور العالي في نظام فائق

التوصيل ذو الاساس البزموث اما ثوابت الشبيكة(a,b.c) للطور(Bi-2223) فقد تم حسابها رياضيا وبالاستعانة بالبرنامج الماتلاب من قيم(d)و(hkl)المستخرجة من مخطط حيود الاشعة السينية،حيث اظهرت النتائج ان التركيب البلوري هو من النوع المعيني القائم وان التغير في محور (c) ممكن ان يعزى الى الزيادة في نسبة الاوكسجين الناتجة من استبدال (La_2O_3) بدلا من(CuO) وان هذه الزيادة في الاوكسجين تؤخذ من قبل طبقات اوكسيد البزموث المزدوجة والتي تسبب ترابط اقوى بسبب تكافؤ اللانثانيوم الثلاثي حيث تؤدي الى زيادة قوى الاواصر الايونية المتكونة في طبقات اوكسيد البزموث وبالتالي تغير ثابت الشبيكة (c) وان النسبة بين(c/a) قد ازدادت بزيادة تركيز اللانثانيوم ، وهذه النتائج يمكن تفسيرها على اساس استبدال اللانثانيوم(La^{+3}) ذو نصف القطر الايوني (117.2 pm) بدلا من النحاس (Cu^{+2}) ذو نصف القطر الايوني (87pm) وان تركيز الفجوات في طبقات اوكسيد النحاس تتغير مع زيادة تركيز اللانثانيوم ثلاثي التكافؤ وبالتالي تقل (T_C) ولهذا فان الانخفاض في (T_C) ممكن ان يعزى الى سببين رئيسيين هما الاول عدم الاستقرارية في التركيب والثاني هو تاثير ملئ الفجوات والجدول رقم(1) يوضح ما سبق.

الخلطة	(La_2O_3)	H%	M%	L%	Impurities%	$T_{C(Offset)}$(K)	Structure
O	0	84.115	7.249	2.665	5.970	120.9	Orthorhombic
A1	0.05	75.737	4.557	13.941	5.764	Semi	Orthorhombic
A2	0.1	74.727	16.100	1.218	7.954	Semi	Orthorhombic
A3	0.15	83.796	4.542	2.372	9.288	115.8	Orthorhombic
A4	0.2	80.463	4.708	8.924	5.903	111	Orthorhombic

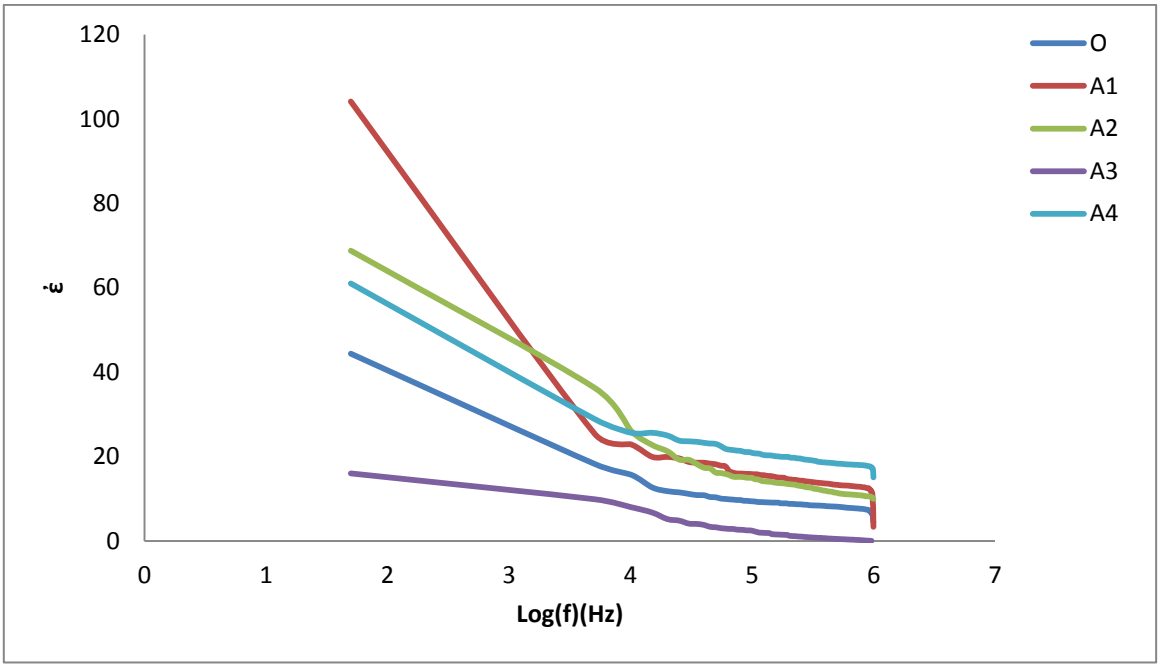
الجدول رقم (1)الخواص التركيبية للعينات



الشكل رقم (2)المقاومية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة عند تبريد العينات باستخدام النتروجين السائل(المحور العمودي الايمن خاص بالعينات (O,A3,A4))

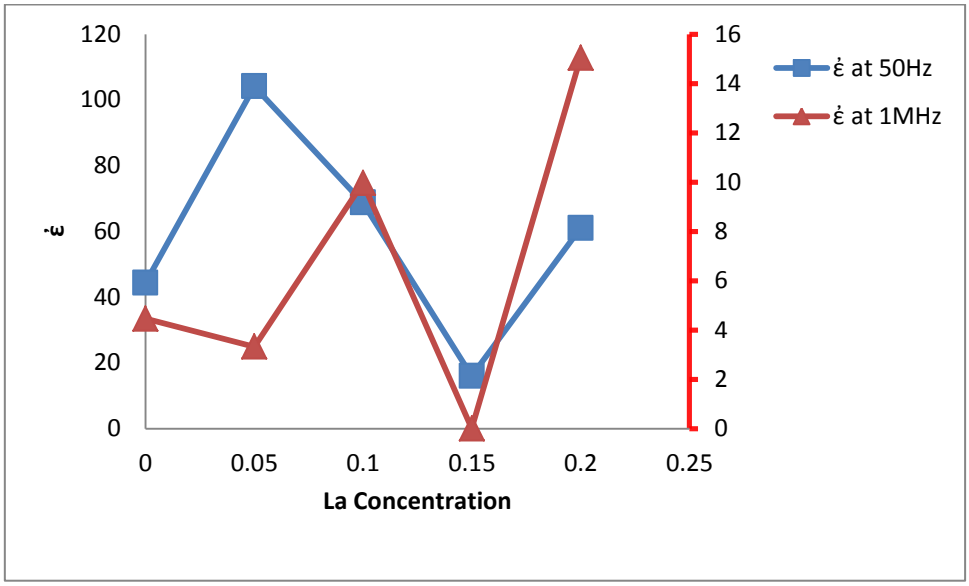
من الشكل(2) يلاحظ ان المقاومية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة للنظام فائق التوصيل($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$)ان النسب (x=0.05,x=0.1)للعينات قد اظهرت سلوك شبه موصل والتي ممكن ان يعزى سبب هذا السلوك الى التغير في عدد الفجوات في طبقات اوكسيد النحاس بسب عملية الاستبدال والتي تؤدي الى تدهور الخواص فائقية التوصيل للمادة بالاضافة الى زيادة نسبة الاطوار واطئة درجة الحرارة وزيادة نسبة الشوائب في حين ان النسب(x=0.15) قد اظهرت سلوك معدني عند درجات الحرارة الاعلى من درجة حرارة انتقال الابتدائية ($T_{C(onset)}$) وعندما المقاومية الكهربائية تساوي صفرفان($T_{C(offset)}$=115.8)وهي تعتبر افضل نسبة تطعيم حيث يمكن ان يعزى هذا الى ان التركيب البلوري اصبح في الوضع الامثل مع وجود اللانثانيوم وان عرض الانتقال(ΔT_C) هو الاضيق مقارنة مع العينات الاخرى حيث ان مدى عرض الانتقال يظهر وبشكل نوعي درجة نقاوة فائقية التوصيل في المادة ،وكذلك النسبة(X=0.2)كان لها نفس السلوك مع درجة حرارة انتقال حرجة تساوي($T_{C(offset)}$=111)،وهنا يعزى السبب الى حدوث تشوه في التركيب البلوري ادى الى نقصان في الطور العالي مع زيادة في الطور الواطئ والشوائب مقارنة بالمركب النقي ، وفي الحقيقة فان استبدال اللانثانيوم بدلا من النحاس ممكن ان يسبب

فراغات اكثر في طبقات (CuO) والتي يحتاجها الطور عالي درجة الحرارة في تاثير الاستطارة للالكترونات الفائقة في التركيب البلوري ،وسبب اخر ممكن ان يفسر هذا الانخفاض وهوانعدام عنصر النحاس في بعض الطبقات حيث ان زيادة نسبة الاستبدال بدلا من عنصر النحاس ممكن ان تؤدي الى تشوه في شبكات اوكسيد النحاس وبالتالي تغير في تركيز حاملات الشحنة والتركيب الداخلي بسبب عملية الاستبدال وكذلك فان الانخفاض في قيمة درجات الحرارة الحرجة ينسب الى الاستطارة المحتثة من قبل تقلب ايونات اللانثانيوم ذات التكافؤ الثلاثي او الثنائي في طبقات اوكسيد النحاس وان هذا يؤدي الى انخفاض درجة حرارة الانتقال الحرجة ($T_{C(Offset)}$)بارتفاع نسبة اللانثانيوم (0.15,0.2).



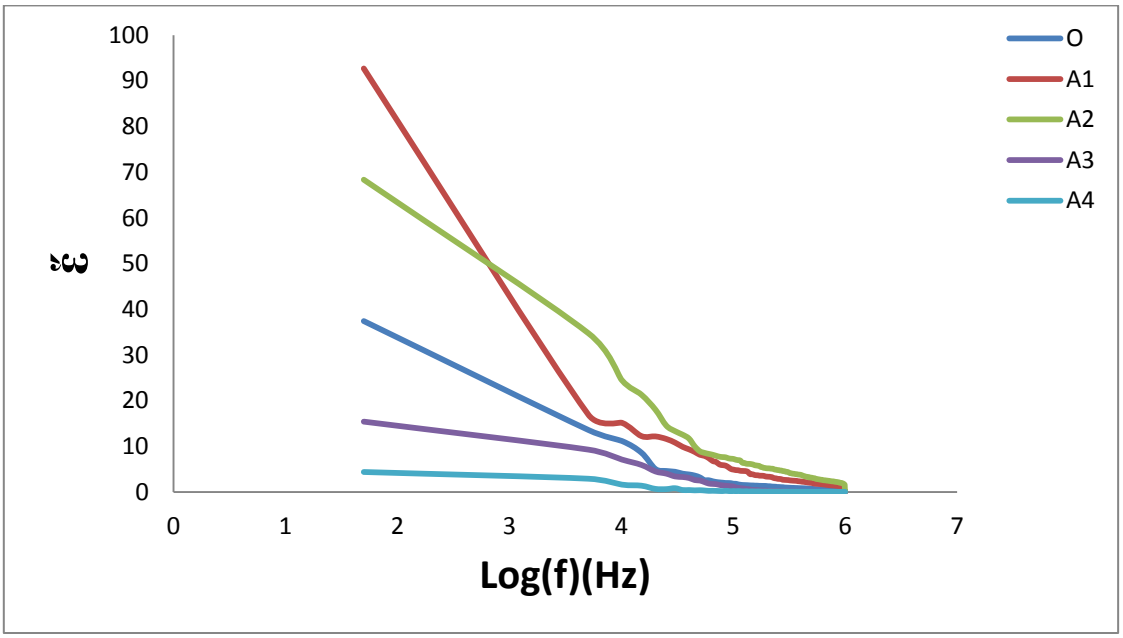
الشكل رقم(3) يوضح تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد.

من الشكل (3) يلاحظ ان قيمة ثابت العزل الحقيقي تقل مع ازدياد التردد للمجال الكهربائي المسلط، فيزيائيا وفي المواد القطبية فان القيمة الابتدائية لثابت العزل الحقيقي تكون عالية ولكنها بزيادة التردد تبدأ القيمة بالانخفاض ويعزى السبب إلى تأخر استجابة الدايبولات لمتابعة التغير في المجال الكهربائي المسلط عند الترددات العالية ، اي بمعنى اخر ان الدايبول يكون غير قادر على متابعة التغير في المجال الكهربائي المسلط ، وان تغير ثابت العزل الحقيقي ممكن ان يعزى الى طبيعة المادة ضمن المستويات الموصلة وكذلك الى التغير في حاملات الشحنة، حيث عندما تنتقل حاملات الشحنة ضمن المستويات الموصلة فانها تغير مواقعها عن مواقع اتزانها وهذا ممكن ان يؤدي الى تولد متسعة ثنائية.ويلاحظ ان قيم ثابت العزل الحقيقي في الترددات دون (10KHz) هي محصلة لجميع انواع الاستقطاب لهذا فان قيمة ثابت العزل الحقيقي تكون ذات قيمة عالية حيث ان ثنائيات الاقطاب تجد الوقت الكافي لتدوير نفسها باتجاه المجال الكهربائي المسلط، وكذلك فان هذه القيمة العالية تأتي من نسبة الاستقطاب البيني العالية بالنسبة الى بقية الأنواع اذ انها تمثل مجموعة كبيرة من الشحنات تتراكم عند العيوب البلورية او الفراغات والتي تؤدي الى تولد تراكم موضعي للشحنات يعمل على حث شحنات معاكسة في الجهة الاخرى مؤدية بذلك الى نشؤ دايبولات في المادة وهذا سوف لا يقتصر على ذرة او جزيئه واحدة بل تمتد الى مناطق كبيرة في المادة وان كمية كبيرة من الشحنات الفراغية سوف لا يحتاج ألا الى تردد صغير لجعل زمن الاسترخاء مقاربا الى الصفر لهذا فان مديات هذا النوع من الاستقطاب سوف تتلاشى عند تردد لا يتجاوز(10KHz) بعدها يلاحظ الهبوط الحاد لثابت العزل الحقيقي حيث لا تستطيع ثنائيات الاقطاب اللحاق بتغيرات المجال الكهربائي المسلط، وكذلك فانه عند الترددات العالية فان ثابت العزل حقيقي يظهر نفس القيم حيث ان ثابت الزمن للإشارة المطبقة يصبح اقل بكثير من ثابت الزمن لاستقطاب الدايبولات وبالتالي المادة تظهر بأقل استقطاب.حيث يعزى استقرار قيم ثابت العزل عند الترددات العالية الى زوال تاثير كل من الاستقطاب الاتجاهي والايوني واقتصار الاستقطاب الكلي على الاستقطاب الالكتروني الذي لا يتغير مع التردد.



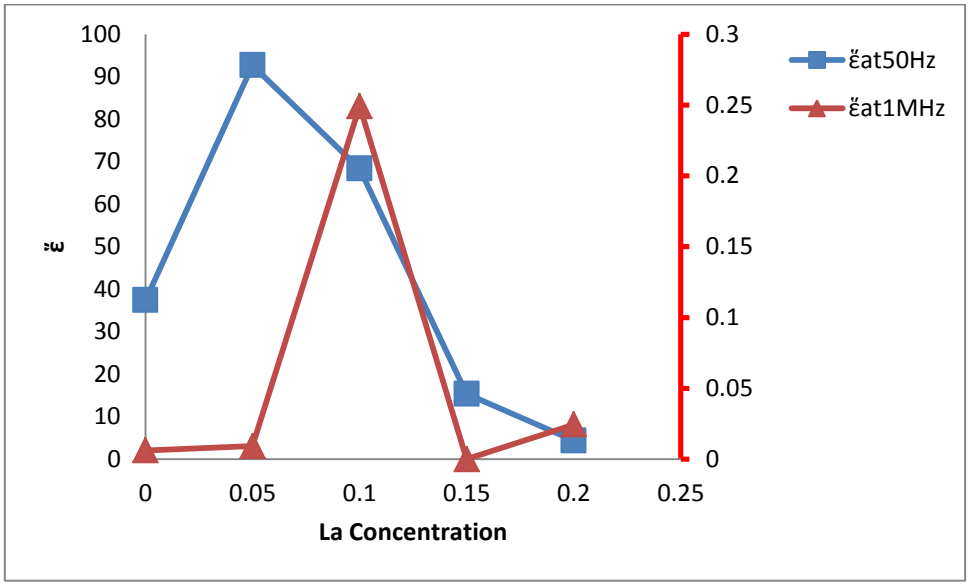
الشكل رقم(4) تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة لتغير تركيز اللانثانيوم.

وفي الشكل رقم(4) فاننا نلاحظ زيادة قيم ثابت العزل الحقيقي عند (50Hz) بينما تناقصه عند التردد(1MHz) ولكل العينات مع ثبوت نسبة اللانثانيوم وممكن ان يعزى هذا الى تغير الاستقطاب في العينة بسبب تاخر الدايبولات عن الحاق بتغيرات المجال المسلط اما تغير ثابت العزل بثبوت التردد وتغير تركيز اللانثانيوم فممكن ان يعزى الى تغير طبيعة المادة و تغير الاطوار داخل العينة وكذلك التغير في نسبة وجود العيوب والشوائب وتغير الكثافة والمسامية والتي تسبب عدم التوازن في حاملات الشحنات داخل العينة الواحدة.

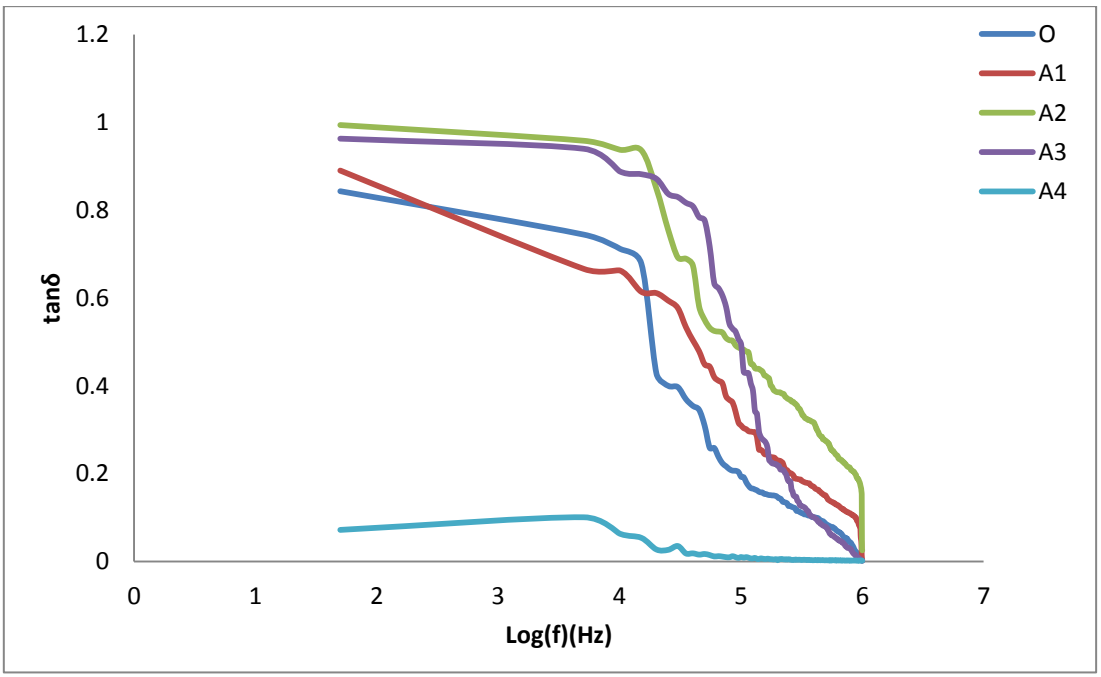


الشكل رقم(5) يوضح تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد.

من الشكل(5) يلاحظ انخفاض قيمة ثابت العزل الخيالي بزيادة التردد للعينة الواحدة، ان الجزء الخيالي من ثابت العزل الكهربائي يشير الى امتصاص وتشتيت الطاقة عند الفواصل (الحدود الحبيبية والعيوب الموضعية وتكدس الشحنات الموضعي وكذلك العيوب البلورية)تحت تاثير المجال الكهربائي المتناوب ،ويلاحظ انه بثبوت التردد ان الزيادة في قيم ثابت العزل الخيالي مقارنة بالعينة النقية ممكن ان يعزى الى الزيادة في اعداد ثنائيات الاقطاب بسبب عملية الاستبدال والتي تؤدي الى زيادة الطاقة المفقودة من جراء دوران ثنائيات الاقطاب واحتكاكها مع بعضها ،و اما الانخفاض في قيمة ثابت العزل الخيالي فتعزى الى ان حركة حاملات الشحنة وبسبب كثرة عددها خلال المادة ممكن ان تتباطئ عندما تلاقي اي طور في المادة وبسبب وجود وتعدد هذه الاطوار في المادة فمن الممكن ان تؤدي الى تناقص الطاقة الممتصة او المتشتتة وبالتالي تناقص قيمة ثابت العزل الخيالي. وهذا موضح في الشكل رقم(6) .

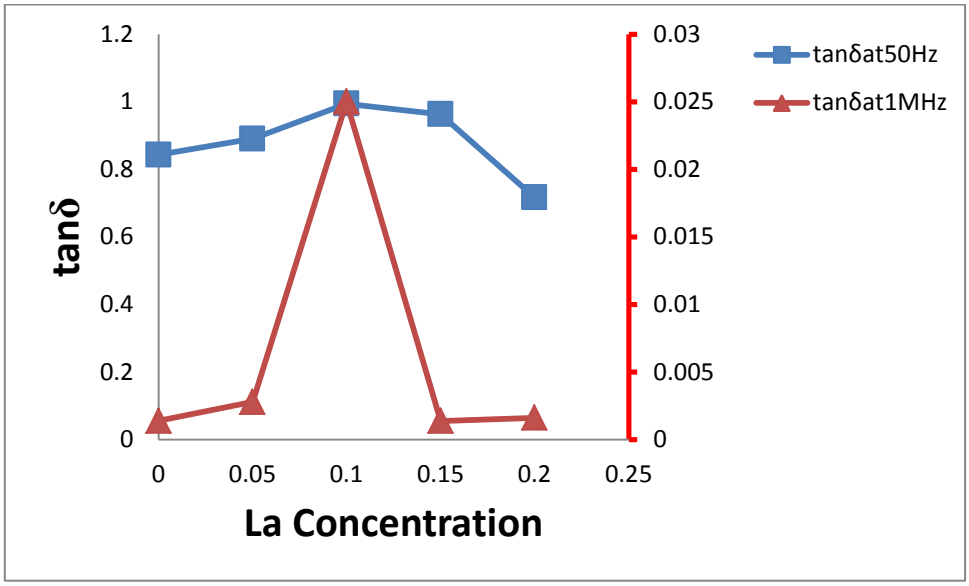


الشكل(6) يوضح تغير ثابت العزل الخيالي كدالة لتغير تركيز اللانثانيوم.

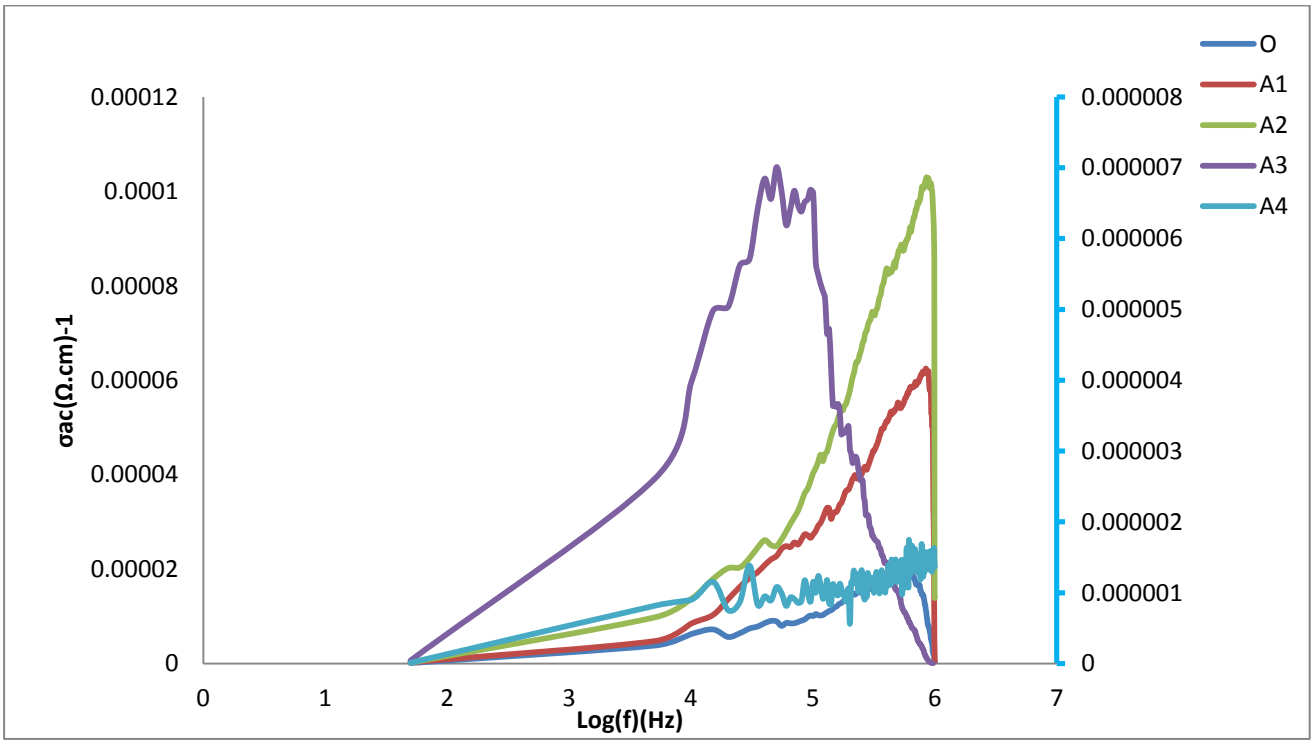


الشكل رقم (7) يوضح تغير الفقدان العزلي كدالة للتردد.

من الشكل(7) يلاحظ تناقص الفقدان العزلي بزيادة التردد داخل العينة الواحدة ولجميع العينات ،ان الفقدان العزلي ينتج من الاحتكاك والتهيج الحراري الذي يعمل على مقاومة وإعاقة توجيه ثنائيات القطب والدوران مع المجال المؤثر وان الطاقة اللازمة لابقاء هذا الدوران تعلل الفقدان في القدرة،وكذلك فانه عند زيادة التردد يزداد تيار التسرب السطحي والحجمي و الناتج من وجود الرطوبة والشوائب ، وكذلك فان الاختلاف في قيم (tanδ) وباقي معاملات العزل ممكن ان يعزى الى عدم التجانس في توزيع الاطوار داخل العينة بسبب تغير نسب الاضافة والاستبدال وكذلك بسبب امكانية اختلاف توزيع الحرارة على العينة داخل الفرن اثناء عملية التلبيد للعينة الواحدة وكذلك فيما بين العينات ولجميع الاضافات. كما في الشكل رقم (8).



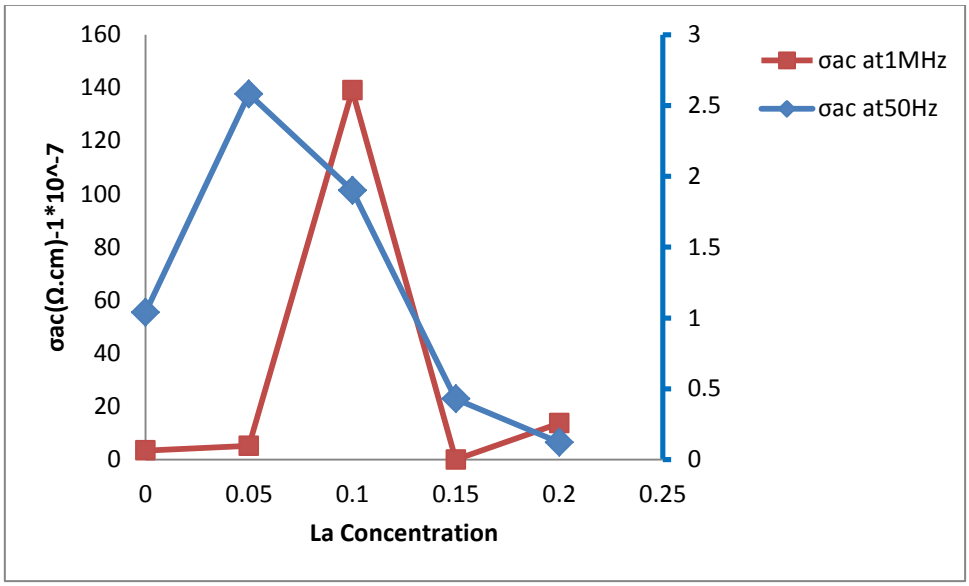
الشكل(8) تغير ظل الفقدان العزلي كدالة لتغير تركيز اللانثانيوم.



الشكل رقم(9) تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد.

الشكل(9) يوضح تغير التوصيلية المتناوبة مع التردد،حيث يلاحظ هنا ان التوصيلية تزداد مع ازدياد التردد حيث ممكن ان تعزى هذه الزيادة الى ازدياد حاملات الشحنة بسبب الزيادة في نسبة اللانثانيوم على اعتبار استبدال النحاس ذو التكافؤ الثنائي باللانثانيوم ذو التكافؤ الثلاثي وكذلك وجود العيوب النقطية(فرنكل،شوتكي)التي تكون مهيمنة في المواد ذات الاواصر الايونية والتساهمية (السيراميكة) وكذلك بسبب زيادة تيار التسرب السطحي الناتج على سطح العينة بسبب الرطوبة والشوائب وهذا يؤدي الى زيادة التوصيلية المتناوبة حتى تصل الى الحالة التي يتم فيه امتصاص اقصى طاقة من المجال المسلط والتي يكون فيها تردد المجال المسلط مساوي الى التردد الطبيعي للمادة والتي يكون فيها اقصى قيمة للتوصيلية الكهربائية المتناوبة ، بعدها تنخفض التوصيلية للمادة بسبب تموضع حاملات الشحنة وكذلك التشوه في الحبيبات الذي يقلل من تاثير الازدواج ضمن الحبيبات وتغلب تفاعل كولوم. وكذلك ممكن ان يفسر النقصان على اساس ان حركة الشحنات ممكن ان تعترضها المسامات (والتي تمتاز بها معظم المواد السيراميكية وخصوصا المركبات فائقة التوصيل حيث تمتاز بهشاشتها) ،ان الاختلاف في سلوك التوصيلية خلال النموذج الواحد ممكن ان يفسر على اساس عدم التماثل في سلوك التوصيلية المتناوبة بالنسبة الى اتجاهات محاور الخلية حيث ممكن ان تكون التوصيلية باتجاه المحور(c) تختلف عن سلوكها باتجاه المستوي(a,b)حيث بين[13] ان التوصيلية في النظام فائق

التوصيل(BSCCO) تختلف بشكل نوعي بالاتجاهين((c)وكذلك باتجاه المستوي(a,b)). والشكل رقم(10) يوضح تغير التوصيلية المتناوبة كدالة لتغير تركيز اللانثانيوم.



الشكل رقم(10)يوضح تغير التوصيلية كدالة لتغير تركيز اللانثانيوم

الاستنتاج:

للمركب ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$) حيث (x=0,0.05,0.1,0.15,0.2) والمحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، وبزيادة تركيز اللانثانيوم اظهرت فحوصات (XRD) ان جميع العينات ذات تركيب بلوري معيني قائم وان نسبة الطور (Bi-2223)تناقصت بازدياد تركيز اللانثانيوم بالنسبة للعينة النقية، في حين اظهرت فحوصات المقاومية الكهربائية ان العينات ذات تركيز اللانثانيوم(0.05,0.1) اظهرت سلوك شبه موصل وان العينات ذات التركيز اللانثانيوم(0.15,0.2) اظهرت سلوك فائق التوصيل مع انخفاض في درجة الحرارة الحرجة مقارنة بالعينة النقية .كذلك تغير في الخواص العزلية بزيادة تركيز اللانثانيوم للعينات وأنها تعتمد بصورة كبيرة ومباشرة على التردد للمجال الكهربائي المتناوب المسلط. ومنه نستنتج ان استبدال النحاس باللانثانيوم في النظام فائق التوصيل (BSCCO) يكون ذو تاثير سلبي على الخواص التركيبية والكهربائية والعزلية للنظام والذي يؤدي الى التدهور في الخواص فائقة التوصيل والذي يعزى الى استبدال ايون ثلاثي(La^{+3}) بدلا من ايون ثنائي(Cu^{+2}).

References:

[1] Bednorz, J. G., Muller, K. A., Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, Z. Phys. B., V.64, P.186- 193, 1986.

[2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano, A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element, Jpn. J. Appl. Phys., 27, PP. L209–L210, 1988.

[3] T. D. Xiao, K. E. Gonsalves and P. R. Strutt, "Synthesis of Aluminum Nitride/Boron Nitride Composite Materi- als," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 4, 1993, pp. 987-992.

[4] P. L. Chen and I. W. Chen, "Sintering of Fine Oxide Pow- ders: I, Microstructural Evolution," *Journal of the Ame- rican Ceramic Society*, Vol. 79, No. 12, 1996, pp. 3129- 3135.

[5] D. R.Yang, D. S. Tsai and H. C. Liu, "Raising Pyrolysis Yield of Preceramic Polymers of Silicon Carbonitride," *Journal of Material Science*, Vol. 30, No. 17, 1995, pp. 4463-4468.

[6] Gul,I.H.,Amin,F.,Abbasi,A.Z.,Anis-ur-Rehman,M.,Maqsood,A. :Physica C 449,139-147 (2006).

[7] Gul,I.H., Rehman,M.,A.,Ali, M.,Maqsood,A. :Physica C 432,71-80 (2005).

[8] Zkigadlo,N.D.,Petrashko,Yu.A.,Panagopoulos,C.,Cooper,J.R.,Salje ,E.K.H. :Physica C 299,327-337(1998).

[9] Chu, C. W., Materials and physics of high temperature superconductors , Hong Kong university press 2002.

[10] S.W. Tozer et al., Phys.Rev.Lett.59, 176'3(1987).

[11] S. Martin et al., Phys.Rev.Lett.60, 2194(1988).

[12] T.R. Dinger et al., Phys.Rev.Lett.58,2687(1987).
[13] A.Behrooz,A.Zettel,NORMAL STATE A.C.CONDUCTIVITY OF(YBa2Cu3O7-δ),Solid State Communication,Vol.70,No.11,pp1059-1063(1989),UK.
[14] N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials,Clarendon Press, Oxford (1979).
[15] B. Mahdi, Effect of (CuPb) x Substitution on Tc of Bi2-x (CuPb) xSr2Ca2Cu3O10+δ Superconductors Eng. & Tech. J.,30, pp. 189, 2012.
[16] S.M.Shaban,(IJAIEM),Vol.2,Issue.3,March 2013,p217-221.
[17]R.K.Nkum,M.O.Gyekye,F.Boakye,Solid State Communications 122 (2002) 569-273 .
[18] Ghazala.Y.Hermiz,(IJIRSET),Vol.3,Issue 1,January 2014.8564-8572.
[19] K.A.Jassim,M.A.Thejeel, A.M.Ibraheim, (IREPHY), Vol.8.N.5 .October 2014 , 158-162.
[20] K. A. Jassim,Turk J Phys,36(2012),245-251.
[21]R.K.Nkum,W.R.Datars,Phys.Rev.B 46(1992)5686.
[22] Clayhold, J., Hagen, S., Wang, Z. Z. and Ong,N. P., *Phys. Rev*. B39, 777 (1989).
[23] R.J. Lin, S.W. Lu, P.T. Wu,Physica C,vol.162-164,part1,pp.35-36,1989.
[24] H.A.Thabit,G.Y.Hermiz,B.A.Al-jurani,Baghdad Science Journal, vol.8 (2) (2011) ,607-612.
[25] O.Bilgli,Y.Selamet,K.Kocabas,J Supercond Nov Magn(2008)21:439-449.
[26] R.K.Nkum,W.R.Datars,Supercond.Sci.Technol,6(1993)743.
[27] R.K.Nkum,J.Mater.Sci.33(1998)207.
[28] J. D. Patterson, B. C. Bailey ;"Solid-State Physics "Springer , 2007.p 509 .
[29] A. Jalle. An outline of polymer chemistry. Oliver and Boyed, Ltd(1974).
[30] MC. Lovell; AJ. Aery and MA. Vernon, Physical properties of materials. New York. (1976).
[31] V.Raghavan.,"Material Science and Engineering",5th ed,(2010),p.414.New Delhi.
[32] V. D. Rodrigues1, G. A. de Souza, R. G. de Lima, C. L. Carvalho, R. Zadorosny, UNESP, Department of Phys &Chem, 15385-000 Ilha Solteira-SP, Brazil.(1999)