

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد الطالبة :

نيد مريم

الموضوع

تحضير و دراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية
مطعمة بطريقة محلول – هلام

نوقشت يوم: 2019-06-22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا
مناقشا
مشرفا

أستاذ محاضر -أ-
أستاذ مساعد -أ-
أستاذ مساعد -أ-

زروال صورية
ريحية غاني
ميموني مراد

الموسم الجامعي: 2019/2018

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي

إلى جنة الله في الأرض التي عمرتني بفيض حنانها ... إلى التي احترقت لكي تنير لي دربي ... إلى التي جاءت لأشبع وسمرت لأنام وتعبت لأرتاح وبكت لأضحك وسقتني من نبع رقتها وصدقها... إلى من أنارت دربي و أمانتني بالصلوات والدعوات، إلى قرة عيني وفؤادي ... إلى أئلى الناس

... أمي الحبيبة.

إلى من ألهمني حب الكفاح والعمل الدؤوب من أجل العلا ... إلى من علمني أن أسعى بكل ما أوتيت من قوة لكي أحقق أهدافي ... إلى من علمني كيف أكون عزيزة النفس ... صلبة الإرادة ... متينة الفكر ... إلى رجل الكفاح

أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار

... أبي الغالي.

إلى من هم ملاذي إذ جار الزمان

... أخي سمير وأخواتي إيمان، منال و ولاء.

إلى من صبر وعاش مشواري ... إلى من مد يد العون لي ... إلى من أناصه فرحتي اليوم.. وأشاره عمري القادم

... يعقوب.

إلى من هم عونني في وقت الضيق ومن أعطاني النصح السديد رفيقاتي الدرب

... خلود، سارة، ليلى، أمينة وجهاد.

إلى ذكرى صديقتي رحمها الله تعالى

... نور الهدى.

إلى ورواد العائلة أبناء أختي

... تسنيم، عبد الرحمن، ميرال ومحمد راتب.

كما أهدي ثمرة نجاحي إلى كل من هم في قلبي ولم يذكرم قلمي.

... أساتذتي، أقاربي، أصدقائي، زميلاتي.

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين - حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه - والصلاة والسلام على خاتم الانبياء والمرسلين

وعلى آله الطيبين الطاهرين.

أما بعد لا يسعدني وأنا أختتم دراستي هذه إلا أن أتقدم بالشكر لكل من ساعدني في إعدادي لبحثي فمن لا يشكر الناس لا يشكر الله، وأبدأ بتقديم الشكر الجزيل والعرفان وعظيم الامتنان إلى أستاذي المشرفه هيموني مراد لما أبداه لي من توجيهاته قيمة وملاحظات سديدة انارت لي طريق البحث فجزاه الله عندي خير الجزاء.

كما أتقدم بالشكر إلى الدكتورة زروال صورية على قبولها ترأس لجنة المناقشة و الأستاذ ربيعة غانبي على مناقشة وتثمين هذه المذكرة.

أنجز هذا البحث بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية بجامعة الشهيد حمدة لخضر - الوادي - أتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتور رحومة فوحاطه والذي يتولى إدارة المختبر، على توفيره لنا كل الإمكانيات المادية والظروف الملائمة والشكر موصول لكل طاقم المخبر وخاصة لمهندس المخبر القدة عثمان.

كما يسعدني أن أتقدم بخالص الشكر لأساتذتي الكرام في قسم الفيزياء الذين بذلوا جهودهم خلال دراستي للسنوات الأربعة الماضية.... وإلى كل من مد يد العون والمساعدة بقلبه صادق.

مريم

فهرس المحتويات

I	اهداء
II	شكر و تقدير
III	فهرس المحتويات
VI	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
IX	فهرس الرموز و المصطلحات
1	مقدمة عامة
4	مراجع المقدمة
الجزء النظري		
الفصل الأول : عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها		
3	1-1 المقدمة
3	2-1 الناقلية الفائقة
3	1-2-1 تاريخ النواقل الفائقة
5	2-2-1 ظاهرة الناقلية الفائقة
5	1-2-2-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة
6	2-2-2-1 تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة
6	3-2-2-1 المبدأ الأساسي للناقل الفائق
7	4-2-2-1 خصائص المواد فائقة الناقلية
7	1-4-2-2-1 الخصائص الكهربائية
8	2-4-2-2-1 الخصائص المغناطيسية
9	3-4-2-2-1 المقادير الحرجة
9	1-3-4-2-2-1 درجة الحرارة الحرجة
10	2-3-4-2-2-1 الحقل المغناطيسي الحرج H_c
10	3-3-4-2-2-1 كثافة التيار الحرج J_c
11	4-3-4-2-2-1 السطح الحرج S_c
11	3-2-1 الظواهر المتعلقة بالناقلية الفائقة
11	1-3-2-1 ظاهرة التكميم المغناطيسي
12	2-3-2-1 ظاهرة الطفو
12	3-3-2-1 طاقة الفجوة
13	4-2-1 النظريات المتعلقة بالناقلية الفائقة
13	1-4-2-1 نظرية الإخوة لندن
13	2-4-2-1 نظرية غانزبورغ -لندو
14	1-2-4-2-1 مسافة التوافق
15	2-2-4-2-1 عمق الإختراق
16	3-4-2-1 نظرية BCS
17	5-2-1 انواع النواقل الفائقة
17	1-5-2-1 درجة الحرارة الحرجة
17	1-1-5-2-1 مواد فائقة الناقلية منخفضة الحرارة
17	2-1-5-2-1 مواد فائقة الناقلية عالية الحرارة

172-5-2-1 المجال الحرج
171-2-5-2-1 ناقل فائق من النوع الأول (Type I)
182-2-5-2-1 ناقل فائق من النوع الثاني:(Type II)
191-2-2-5-2-1 بنية الدوامات
202-2-2-5-2-1 تثبيت الدوامات
216-2-1 تطبيقات النواقل الفائقة
223-1 النواقل الفائقة المرتكزة على عنصر البزموت
221-3-1 تاريخ اكتشافها
222-3-1 مجموعة النواقل الفائقة المرتكزة على البزموت
243-3-1 البنية البلورية للطور: Bi-2212
261-3-3-1 خاصية التموج
274-3-1 أثر التطعيم على البنية فائقة الناقلية
271-4-3-1 العلاقة بين عملية التطعيم p ودرجة الحرارة الحرجة: Tc
282-4-3-1 تأثير زيادة الأوكسجين ونقصانه في تكوين: δ Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀
304-1 مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني طرق تحضير وتشخيص العينات	
351-2 مقدمة
352-2 طرق تحضير العينات
351-2-2-1 المسار الجاف
351-1-2-2 طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT)
352-1-2-2 طريقة النمو من خلال الانصهار الجزئي
363-1-2-2 طريقة تفاعل في الحالة الصلبة
372-2-2 المسار الرطب
371-2-2-2 تقنية محلول- هلام
371-1-2-2-2 أنواع المحاليل بحسب أبعاد المواد المنحلة فيها
382-2-2-2 مبدأ تقنية محلول- هلام
383-2-2-2 التفاعلات الرئيسية في اصطناع محلول - هلام
381-3-2-2-2 مرحلة الحلمة Hydrolysis
382-3-2-2-2 مرحلة التكاثر Condensation
383-3-2-2-2 التجفيف Séchage
394-2-2-2 انواع طريقة محلول - هلام
401-4-2-2-2 طريقة بيتشيني Pechini
405-2-2-2 تطبيقات تقنية محلول - هلام
413-2 تقنيات تشخيص العينات
411-3-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
421-1-3-2 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
432-3-2 انعراج الأشعة السينية في البلورات
431-2-3-2 قانون براغ
452-2-3-2 حساب الحجم البلوري وثابت الشبكة البلورية
453-3-2 المجهر الإلكتروني الماسح (M.E.B)
474-2 مراجع الفصل الثاني

الجزء العملي
الفصل الثالث العمل التجريبي ومناقشة النتائج

51	1-3 مقدمة.....
51	2-3 العمل التجريبي.....
51	1-2-3 تحضير العينات.....
52	1-1-2-3 السحق.....
52	2-1-2-3 الانحلال.....
53	3-1-2-3 التهليم.....
53	4-1-2-3 الإحتراق والتجفيف.....
54	5-1-2-3 الكلسنة.....
54	6-1-2-3 التشكيل.....
55	7-1-2-3 التلييد.....
57	3-3 تحليل النتائج ومناقشتها.....
57	1-3-3 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
58	2-3-3 نتائج حيود الأشعة السينية.....
58	1-2-3-3 أطيف الإنعراج لمرحلة التلييد.....
68	3-3-3 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح.....
69	4-3-3 نتائج التحليل بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية.....
71	4-3 مراجع الفصل الثالث.....
73	خاتمة عامة.....
75	الملخص.....

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل الفصل الأول	ترتيب الشكل
04	العالم الهولنديهيك كمارلين أونس	(1-1)
04	تغير المقاومة الناقلية الفائقة بدلالة درجة الحرارة	(2-1)
05	درجة حرارة الحرجة وسنة اكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية	(3-1)
06	مرور الإلكترونات خلال الشبكة البلورية	(4-1)
07	استمرار سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق الناقلية	(5-1)
07	تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة	(6-1)
08	سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة	(7-1)
11	السطح الحرج الذي يحد المنطقة فائقة الناقلية	(8-1)
12	مغناطيس يطفو فوق جسم فائق الناقلية	(9-1)
12	أ: طاقة الفجوة للحالة الفائقة و ب: شريط التوصيل للحالة العادية	(10-1)
14	مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية	(11-1)
15	منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T	(12-1)
16	العلماء الأمريكيان جون باردين John Bardeen ليون كوبر Leon Cooper و روبرت شريفر John Shrieffer.	(13-1)
17	تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية مكونين أزواج كوبر	(14-1)
18	منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في حالة النواقل الفائقة منخفضة الحرارة الحرجة	(15-1)
18	الحقل الحرج في حالة النواقل الفائقة عالية الحرارة الحرجة	(16-1)
19	رسم توضيحي لبنية الدوامة	(17-1)
19	توزع الدوامات في الحالة المختلطة	(18-1)
20	شبكة أبريكسوف للدوامات ناقل فائق الكلاسيكية من النوع الثاني	(19-1)
21	حركة الدوامات في النواقل الفائقة	(20-1)
23	البنية البلورية لأطوار العائلة $d+Bi_2 Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	(21-1)
24	توزيع المستويات الذرية في البنية الطور Bi-221254	(22-1)
24	البنية البلورية Bi-2212 لذرة النحاس	(23-1)
25	الطور Bi-2212 المتحصل عليها باستعمال المجهر الإلكتروني عالي الدقة	(24-1)
	HREM	
26	محيط ذرات النحاس في الخلية الأساسية	(25-1)
26	خماسيات الوجوه المكونة من ذرات الأكسجين ومركزها ذرة النحاس.	(26-1)
28	الانتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي وفقاً لتركيز الأكسجين.	(27-1)
	الفصل الثاني	
36	مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة.	(1-2)
37	أنواع المحاليل	(2-2)
40	الخطوات الأساسية لتشكيل سراميك بطريقة بيتشيني.	(3-2)
41	تطبيقات محلول - هلام	(4-2)
42	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء	(5-2)
42	صورة جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه	(6-2)
44	رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية	(7-2)
44	صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل في دراسة العينات	(8-2)

45	تفاعل الإشعاع الإلكتروني و المادة	(9-2)
46	صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل	(10-2)
الفصل الثالث		
51	الميزان الإلكتروني والأكاسيد والكربونات الأولية المكونة للخليط	(1-3)
52	مزج الكتل الموزونة في هاون من الأغات	(2-3)
52	المنتوج الأولي المتجانس بعد عملية المزج و السحق.	(3-3)
52	المحلول النتائج بعد عملية الإنحلال	(4-3)
53	لحظة تشكل الهلام.	(5-3)
53	مراحل إحتراق المنتج الأولي	(6-3)
54	وضعية المساحيق في الفرن تحضيراً لبدأ معالجة الكلسنة.	(7-3)
54	المنتوج المتحصل عليه بعد مرحلة الكلسنة.	(8-3)
55	(أ) القرص في شكله النهائي ، (ب) آلة الضغط الهيدروستاتيكي	(9-3)
55	الأقراص المشكلة داخل الفرن تحضيراً لعملية تليدها.	(10-3)
56	مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في محلول- هلام.	(11-3)
57	تجميع للأطياف بعد كل مرحلة من مراحل التحضير	(12-3)
59	طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P1.	(13-3)
59	طيف انعراج الأشعة للعيينة P2.	(14-3)
60	طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P3.	(15-3)
60	طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P4.	(16-3)
61	بيان للنتائج المحصل عليها في الجدول السابق	(17-3)
62	تغير مقدار التوجه بدلالة نسبة التطعيم.	(18-3)
63	أ: إنزياح الزاوية بتغير مقدار التطعيم. ب: التكبير يشمل المنطقة بين $20^\circ = \theta$ إلى $38^\circ = \theta$	(19-3)
65	نتيجة تحسين ثوابت الشبكة البلورية بواسطة برنامج Jana2006.	(20-3)
66	تغير ثابتي الشبكة a و b بدلالة التطعيم.	(21-3)
66	تغير ثابت الشبكة c بدلالة التطعيم.	(22-3)
67	تغير ثابت التموج q بدلالة التطعيم	(23-3)
68	صور البنية المجهرية للعينات.	(24-3)
69	أطياف EDX للعينات.	(25-3)
70	منحنى تغير النسبة الذرية لعنصر السماريوم بدلالة نسبة التطعيم.	(26-3)
70	منحنى تغير النسبة الذرية لعنصر الأوكسجين بدلالة نسبة التطعيم.	(27-3)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	الفصل الأول	
8	مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي و ناقل فائق.	(1-1)
23	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+2} بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة	(2-1)
25	Bi-221262 احدثيات ذرات الخلية الأساسية للطور	(3-1)
27	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+d} شعاع التموج لأطوار النظام	(4-1)
29	أهم الآثار التي يحدثها التطعيم في النواقل الفائقة للبرموث	(5-1)
	الفصل الثاني	
39	تصنيف الهلام حسب طريقة محلول- هلام المستعملة	(1-2)
	الفصل الثالث	
51	تعريف العينات	(1-3)
58	آلية اختفاء الروابط الكيميائية والمركبات بعد مراحل التحضير	(2-3)
61	النسبة المئوية للطور Bi-2212 في العينات الملبدة	(3-3)
62	تغير مقدار التوجه لكل عينة	(4-3)
65	ثوابت الشبكة المحسنة للعينات	(5-3)
67	حجم الحبيبات لكل عينة	(6-3)

فهرس الرموز و المصطلحات

الحروف اللاتينية

أحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$.	a
أحد أشعة الفضاء المعكوس	a*
الكمون الكهربائي (V) وأيضا نوعية الخلية	A
أحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$.	b
أحد أشعة الفضاء المعكوس	b*
الحقل المغناطيسي (T).	B
أحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$.	c
أحد أشعة الفضاء المعكوس	c*
الحيود عن الستوكيومترية.	d
المسافة البينية بين مستويات الشبكة البلورية $[A^\circ]$.	d_{hkl}
طاقة الفجوة (ev).	E_g
قوة لورنتز (N).	F
كمة مغناطيسية وتسمى بالفلاكسويد.	Fo
المجال المغناطيسي الخارجي (T)، ويمثل أيضا شعاع الموضع في الشبكة المعكوسة	H
المجال المغناطيسي الحرج (T).	H_c
شدة الإشعاع [U.A].	I
التيار الكهربائي (A).	I
التيار الحرج (A).	I_c
كثافة التيار (A/m^2).	J
كثافة التيار الحرج (A/m^2).	J_c
معامل جيزنبير – غلاندو	K
البعد بين السلكين (m).	L
الكتلة (Kg).	m
كثافة الالكترونات فائقة الناقلية (m^{-3}).	n_s
تمثل كثافة الالكترونات عند 0K (m^{-3}).	n_0
علاقة التطعيم	P
العينة الغير المطعمة	P1
نصف قطر الاسطوانة.	R
أحد عوامل الثقة ويمثل القيمة المتوقعة لقيمة الوزن R_{wp} [-].	R_{exp}
عامل شكل الانعراج [-].	R_p
عامل الوزن [-].	R_{wp}
الشحنة الالكترون ويزمر أيضا لشعاع التموج	q
السطح الحرج.	Sc

حجم الحبيبات (nm)	t
درجة الحرارة (K) او (c°).	T
درجة الحرارة الحرجة (K).	T _c
درجة حرارة بداية الانتقال من الحالة العادية الى الفائقة.	T _{c,on}
درجة الحرارة الحرجة العظمى	T _{c,max}
درجة حرارة بداية التحول (K).	T _{on}
حجم الخلية الاساسية (A ^{o3})	V
سرعة فيرمي (m/s).	V _F
الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	X
الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	Y
الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	Z

الحروف اليونانية

الزاوية بين الشعاعين b و c للشبكة البلورية [°].	α
الزاوية بين الشعاعين a و c للشبكة البلورية [°]. ويمثل أيضا العرض عند منتصف الارتفاع	β
الزاوية بين المحورين a و b للشبكة البلورية [°].	γ
طاقة ترابط الزوج الإلكتروني (ev).	Δ
عرض الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة (K).	ΔT
زاوية الانعراج لبراغ [°]، الزاوية بين الاشعاع الوارد والمستوي (°) و أيضا تمثل الزاوية بين الاشعاع الوارد والمستوي (h k l)	θ
زاوية الانعراج وتقدر بالدرجة .	θ _B
الطول الموجي للأشعة السينية [A°].	λ
عمق الاختراق للندو (m).	λ _L
عمق الاختراق عند 0k (m).	λ ₀
تردد الموجة [Hz].	ν
مستوي فيرمي.	ε _F
مسافة التوافق (m).	ξ
نصف قطر الدوامة (m).	ξ(T)
مسافة التوافق لغانزبورغ و لندو (m)	ξ _{GL}
المقاومية الكهربائية (Ω.m).	ρ
دالة الموجة	ψ(r)
كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (إلكترونات أزواج كوبر).	ψ ² (r)
تأثير مغناطيسي عكسي.	X

الوحدات

أمبير	A
أنجستروم	° A
درجة سيلسيوس	°C
غرام	g
درجة كالفن	°K
متر	m
الثانية	min
أوم	Ω
تسلا وحدة قياس المجال المغناطيسي	Tesla
طن	Tonnes
دورة/ دقيقة	tr/min
فولط	V

الثوابت الفيزيائية

سرعة الضوء في الفراغ $(2.997925 \times 10^8 \text{ m/s})$	C
شحنة الالكترن $(1.60219 \times 10^{-19} \text{ c})$	e
ثابت بلانك $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ [j.s]}$	h
معامل شيرر $k=0.94$	K
ثابت بولتزمان $(1.380664 \times 10^{-23} \text{ J/k})$	K_B
سماحية الفراغ $(\pi 4 * 10^{-7} \text{ H/m})$	μ_0
3.14	π
ثابت ديراك $(1.0541 \times 10^{-34} \text{ J.s})$	\hbar

المؤشرات

قرائن ميلر	hkl
الطبقة الأولى لذرات الهدف	$K_{\alpha 1}$

الاختصارات

الجمعية الأمريكية لاختيار المواد	A.S.T.M
النسبة المئوية الذرية	at%
نظرية باردين وكوبر وشريفر	BCS
اختصار للمركب المدروس $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212
النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O	BSCCO
انعراج الأشعة السينية	DRX
معامل جودة التحسين	GOF
المجهر الإلكتروني عالي الدقة	HREM
النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة العالية	HTCS
مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية	LEVRES
المجهر الإلكتروني الماسح	MEB
مسحوق الأكاسيد داخل أنبوب	OPIT
أسم لقاعدة البيانات لبعض المركبات	PCPDFWIN
جهاز قياس درجة الحموضة	PH metre

المصطلحات

Colloidal Solution	المحلول الغروي
Condensation	مرحلة التكاثف
High Score Plus	برنامج تشخيص الأطوار
Hydrolysis	مرحلة الحلمة
Jana2006	برنامج التحسين
Mortier en Agate	هاون من الأغات
Orthorhombic	معيني قائم
Real Solution	المحلول الحقيقي
Silica-gel	سيليكاجل-هلام
Simpson	دالة تصحيح
Suspension solution	المحلول المعلق
Sol – Gel	محلول – هلام
Tetragonal	رباعي
Vortex State	الحالة المختلطة
Winploter	برنامج رسم الأطياف
Séchage	مرحلة التجفيف

مقدمة عامة

نظرا لعدم إمكانية تحضير بلورات مثالية تكون خالية تماما من العيوب البلورية ، كان الاعتقاد السائد هو استحالة انعدام المقاومة الكهربائية والتي تنشأ إثر حيود البلورات الحقيقية عن سلوك الشبكة البلورية المثالية للمواد ، والتي تساعد على تشتت الإلكترونات أثناء عملية التوصيل الكهربائي مما يؤدي إلى فقد جزء كبير من الطاقة الكهربائية على شكل حرارة [1].

إلا أنه في عام 1911 بينما كان العالم الهولندي هيك كمارلين اونس [2] يقوم بدراسة المقاومة النوعية للمعادن في درجات حرارة منخفضة لاحظ أن الزئبق النقي تصبح مقاومته مساوية للصفر عند درجة حرارة 4°K أي -269°C ويمكن الحصول على هذه الدرجات المنخفضة بتسييل غاز الهيليوم. لذا كان هذا الاكتشاف مثيرا لاهتمام الكثير من العلماء لإيجاد تفسير علمي لهذه الظاهرة وخاصة بعد أن وجد أن هناك مواد أخرى لها نفس الخاصية عندما تبرد وهذا ما كان مخالفا للاعتقاد السائد آنذاك . ولكن تسييل غاز الهيليوم مكلف جدا من ناحية المادية، ولذلك أصبحت المنافسة في تحضير مواد لها درجات حرارة انتقال (درجة الحرارة الحرجة) تقترب أكثر ما يمكن من درجة الحرارة العادية. ومن بين هذه المواد التي اكتشفت سنة 1988م هي المكونة أساسا من عنصر البزموت والتي بلغت درجة الحرارة الحرجة لأحد أطواره 110°K [3]. ولعل أحد أسباب هذه الدرجة هو تموضع ذراتها وفق بنية بلورية طبقية الأمر الذي رفع كثافة التيار الكهربائي وخفض من مقاومتها الكهربائية، بالإضافة إلى خاصية التموج لبعض ذرات هذه العائلة من المركبات داخل الخلية الأساسية وخاصة كل من البزموت والسترونسيوم. والتي لها أثر محسوس على قيمة درجة الحرارة الحرجة، هذه الأخيرة يمكن أن تتأثر أيضا بالعديد من العوامل منها طريقة وظروف التحضير، التطعيم... إلخ

لقد تم في هذه الدراسة تحضير الطور Bi-2212 فائق الناقلية المنتمي لعائلة المركبات BSCCO. بواسطة أحد أنواع طريقة محلول - هلام (طريقة بينشيني) و تطعيمه بعنصر السماريوم في مواضع البزموت. والذي يعتبر سابقة في مجال تطعيم هذا الطور.

وفي هذا الصدد تدرج إشكالية هذه الدراسة و هي: ما مدى تأثير هذا التحضير على الخصائص البنيوية للعينات المحضرة؟

من خلال هذا العمل سيتم تقديم الدراسة التجريبية الهدف منها هو الإجابة عن هذه الإشكالية، وفقا لمذكرة تتضمن ثلاثة فصول رئيسية.

❖ الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة المطعمة بطريقة محلول-هلام:

يتضمن دراسة نظرية قسمت إلى جزئين. الجزء الأول يخص عموميات عن النواقل الفائقة التقليدية، وذلك من خلال التعرف على هذه المواد المميزة وعلى خواصها الكهربائية والمغناطيسية، وكذلك أهم النظريات المتعلقة بهذه الظاهرة و بعض استخدامات وتطبيقات هذه المواد، أما الجزء الثاني تم تركيز فيه على النواقل الفائقة الجديدة المرتكزة على عنصر البزموت والتي تدعى أيضا نحاسيات البزموت مرورا بمراحل اكتشافها والبنية البلورية، كذلك خصائصها المغناطيسية بالإضافة إلى أثر التطعيم على خواصها وبنيتها البلورية.

❖ الفصل الثاني: طرق تحضير وتشخيص العينات:

تتم فيه دراسة تعريفية لأهم التقنيات المعتمدة في تحضير العينات خاصة طريقة محلول – هلام والتي هي محور هذه الدراسة، كذلك سيتم التطرق إلى الأجهزة المستخدمة في تشخيص هذه العينات من التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) والمعينة بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

❖ الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج:

شمل هذا الفصل شرح تفصيلي لخطوات ومراحل العمل التجريبي المختلفة لتحقيق أهداف وغايات هذه الدراسة. كما قدم فيه عرض مختلف النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة التجريبية و مناقشتها.

مراجع المقدمة:

مراجع أجنبية:

[1] H. K. Onnes, "The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures", Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. **12**, 1(1911).

[3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fubutomi and T. Asano, Japan.J.appl.phys. **27**, L209 (1988).

مراجع عربية:

[2] إيمان حسين، "دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعة DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد"، أطروحة دكتوراه في علوم الفيزياء، ورقة، الجزائر، 2017.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول النواقل
الفائقة وتطعيمها

1-1 المقدمة:

تصنف المواد من حيث قدرتها على توصيل الكهرباء إلى عوازل، مثل الخشب والبلاستيك. و أنصاف النواقل مثل الجرمانيوم و السيلكون و نواقل مثل النحاس. لكن هناك نوعا آخر من المواد وهو ما يسمى بالنواقل الفائقة.

إن ظاهرة الناقلية الفائقة مثيرة من جميع جوانبها سواء ما يتعلق بدراستها أو ما يتعلق بتطبيقاتها [1]. فمن المعلوم أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي السبب في ضياع وفقدان الكثير من الطاقة الكهربائية، وهي سبب أيضا في عطل الكثير من الأجهزة الكهربائية وارتفاع درجة حرارتها، وأما المواد فائقة مقاومتها للتيار الكهربائي تؤول إلى الصفر [2]. من جهة ثانية، فالمجال المغناطيسي اعتاد على التغلغل في جميع المواد العادية دون استثناء، أما في حالة الناقل الفائق فهو يطرد المجال المغناطيسي المطبق عليه مادام بصورته الفائقة كما هو الحال في المواد الدياتمغناطيسية [1، 3].

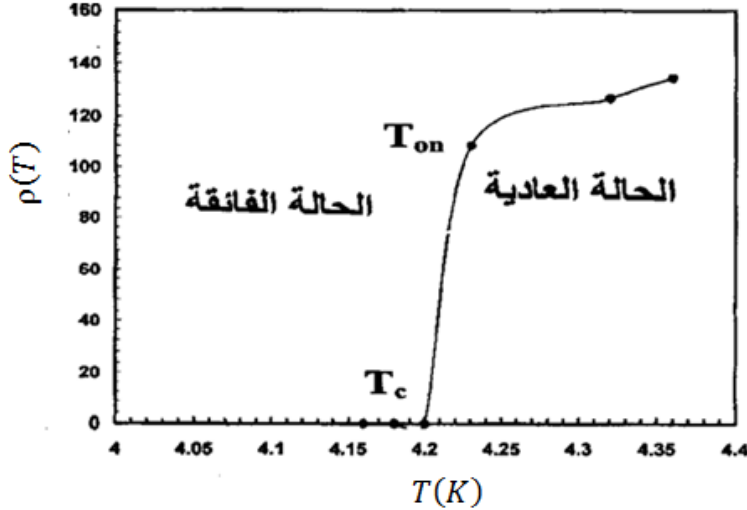
السلوك الكهربائي (عدم المقاومة للتيار) والسلوك المغناطيسي (رفض المجال المغناطيسي) للمواد فائقة الناقلية هما السمات البارزتان لها، وقد جعلتا منها مواد ذات تطبيقات غير محصورة بعدد [1]، مما يبشر بتطبيقات كثيرة تعتمد على تلك الخاصية على وجه التحديد.

فماهي المواد فائقة الناقلية ، خصائصها، أنواعها وماهي تطبيقاتها ؟

2-1 الناقلية الفائقة:**1-2-1 تاريخ النواقل الفائقة:**

في عام 1911م قام العالم الهولندي هيك كامارلين أونس (H.K. Onnes) [2] الشكل (1-1) بدراسة المقاومة الكهربائية للمعادن في درجات الحرارة المنخفضة، لمعرفة إذا ما كانت ستتابع انخفاضها الخطي مع انخفاض درجة الحرارة، أم ستثبت عند قيمة محددة. وباختياره للزئبق النقي عند درجة حرارة الهيليوم السائل والذي تمكن من تمييعه عام 1908م، وجد أن المقاومة الكهربائية للزئبق تنهار وتؤول إلى أقل من $10^{-5} \Omega$ (الصفير تقريبا) بصورة مفاجئة وسريعة بجوار $4,2^\circ K$ أي $(-268^\circ C)$. ومن ثم أطلق على هذه الظاهرة بالناقلية الفائقة، لأن التوصيل الكهربائي يصل إلى ما لانهاية عند هذه الدرجة. واصطلح بعد ذلك تسمية درجة الحرارة التي تفقد المادة عندها مقاومتها و تتحول من مادة عادية إلى ناقل فائق بدرجة الحرارة الحرجة (T_c) (temperature critical). بينما درجة الحرارة التي تبدأ عندها المقاومة الكهربائية في الانخفاض المفاجئ سميت بدرجة حرارة التحول (T_{on})، كما يعرف الفرق بين درجة الحرارة الحرجة ودرجة حرارة البداية بعرض الانتقال. كما هو موضح في الشكل (2-1).

وفي عام 1913م و بسبب هذين الاكتشافين حاز العالم أونس على جائزة نوبل في الفيزياء.



الشكل (1-2): تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة [4].



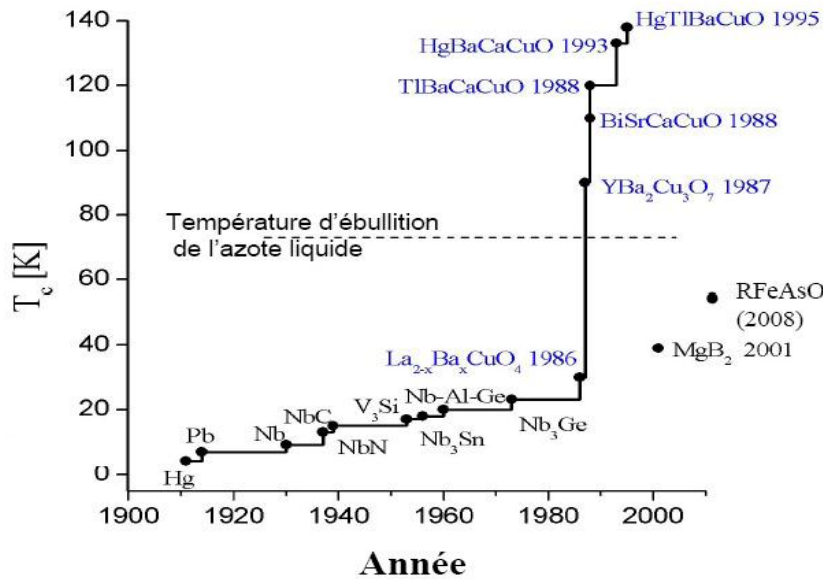
الشكل (1-1): العالم الهولندي هيك كمارلين أونس [4].

بعدها انطلق البحث عن مواد ذات درجات تحول أعلى. إلا أن البحث استمر لفترة طويلة دون كسر حاجز 10°K ، حتى اكتشف في أول الأربعينيات المركب NbN حيث وصلت درجة تحوله إلى حوالي 15°K . واستمرت كذلك الأبحاث و بالتحديد حتى عام 1973م حيث أضيف مركب جديد وهو سبيكة من النيوبيوم و الجرمانيوم (Nb_3Ge) ذو درجة تحول تصل إلى 23°K . و في عام 1986م قام كل من جورج بدنورز و كارل ميولار (J. George Bednorz and Kark Alex Muller) [5] بنشر تقرير حول نجاحهما في تحضير مركب سيراميكي هو $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ درجة تحوله في حدود 30°K . تم تحضيره في معامل شركة IBM في سويسرا وبذلك حصلت قفزة نوعية في سجل المواد فائقة الناقلية. استحق بذلك العالمان جائزة نوبل ليس للقفزة في درجة حرارة التحول ولكن لأنها فتحت المجال لتحضير مواد سيراميكية لأول مرة. وسرعان ما قاد ذلك الاكتشاف مجموعة البحث في جامعة هيوستن بالتعاون مع مجموعة مماثلة في جامعة الباما الأمريكيتين في يناير من عام 1987م إلى استبدال عنصر اللنتانيوم La بعنصر الاريثيوم Y للحصول على السيراميك $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ وصلت حرارة التحول إلى أكثر من 90°K ، والتي فاقت ولأول مرة في التاريخ درجة الغليان لغاز النيتروجين والبالغة 77°K [6]. وبذلك صار المركب السيراميكي Y-Ba-Cu-O أساسا لعدة مركبات تلتها على الفور حيث قام عدد ضخم من الباحثين بدراسة ذلك الجيل الجديد من المركبات على أمل الحصول على مركبات تتحول عند حرارة الغرفة.

بعد عام تقريبا تم اكتشاف المركب Bi-Sr-Ca-Cu-O ذو درجة التحول البالغة 110°K [7]، وبعده بقليل اكتشف مركب الثاليوم Tl-Ba-Ca-Cu-O [8] والذي يفقد مقاومته الكهربائية نهائيا عند 125°K . وازدادت بذلك القوة الحثية والتي حولت الأنظار إلى تلك المركبات غير العادية. غير أن إضافة مركبات جديدة لم يتحقق إلا بعد عدة سنوات في حوالي عام 1993م عندما أضيف مركب الزئبق Hg-Ba-Cu-O [8] والذي يتحول عند 135°K ولم تتم أي إضافة تذكر حتى يومنا هذا. في الحقيقة أن درجة حرارة التحول وصلت إلى 160°K لبعض المركبات و التي منها مركبات الزئبق خاصة، غير أنه هذا عندما يتم تسليط ضغوط عالية جدا.

وباكتشاف المركبات التي تفوق حرارتها درجة غليان النيتروجين 77°K ؛ دخلنا عصرا جديدا من النواقل و التي أصطلح عليها بالنواقل فائقة الناقلية عالية الحرارة High Temperature Superconductors ويرمز لها بالاختصار HTS، والتي لها أهمية خاصة حيث أن استخدام النيتروجين المسال رخيص جدا وغير مكلف في نقله وحفظه مما يبشر بتطبيقات كثيرة، في حين الفئات السابقة لذلك التاريخ أطلق عليها اسم النواقل فائقة الناقلية التقليدية Low Temperature Superconductors ويرمز لها بالاختصار LTS [9].

يبين الشكل (3-1) التطور الزمني لاكتشاف مختلف المركبات فائقة الناقلية.



الشكل (3-1): درجة حرارة الحرجة وسنة اكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية [10].

2-2-1 ظاهرة الناقلية الفائقة :

1-2-2-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة:

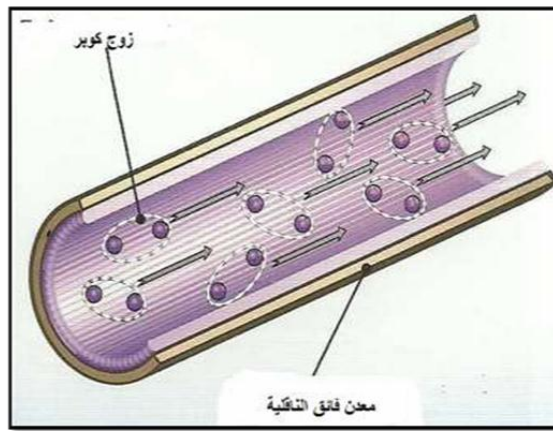
الناقلية الفائقة هي قدرة المعدن على نقل التيار الكهربائي دون ضياع للطاقة، و تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً تقترب من الصفر المطلق أي بجوار $273,15^{\circ}\text{C}$ [11]، تسمى هذه الأخيرة بدرجة الحرارة الحرجة (critical temperature) ويرمز لها ب T_c ، حيث تصبح مقاومة هذه المواد للكهرباء تؤول للصفر، مما يجعلها تتميز بخصائص كهربائية خاصة [2]. كما تتميز هذه المواد بخصائص مغناطيسية، مثل تأثير مايسنر Meisner ويتمثل ذلك في الرفض المطلق للمجال المغناطيسي الخارجي (الدايامغناطيسية)، عند أقل من قيمة محددة تسمى المجال الحرج (H_c) [3].

عرفت تاريخيا باسم الناقلية الفائقة التقليدية. وهي ظاهرة غريبة ومثيرة من جميع جوانبها سواء ما يتعلق بدراساتها أو ما يتعلق بتطبيقاتها [11].

1-2-2-2 تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة:

إن المقاومة الكهربائية للمعادن ناتجة عن تغيير اتجاه اندفاع الإلكترونات الحرة بعد كل تصادم سواء مع الشبكة البلورية أو مع عيوب الشبكة، إذا يؤدي ذلك إلى استقرار المقاومة الكهربائية على قيمة دنيا لا تتعلق بدرجة الحرارة. أما في حالة الناقلية الفائقة فيمكن تفسير المقاومة الكهربائية بأنها ناشئة عن تفاعلات معقدة بين الذرات والإلكترونات الحرة، تؤدي إلى ظهور أزواج مرتبطة من الإلكترونات تدعى بأزواج كوبر [12]cooper pairs.

إذ أن تشكيل هذه الأزواج يخفض من طاقة هذه الإلكترونات. قد يبدو غريبا أن يترابط إلكترونان يحملان شحنة كهربائية من نفس النوع، بما أن الإلكترونات تسبح ضمن شبكة بلورية الشكل (1-4). يمكن تفسير هذا التزاوج بأنه عند مرور الإلكترون ضمن الشبكة البلورية فإنه يولد فيها اضطرابا ويؤدي هذا الاضطراب إلى توليد فونون (كم اهتزاز الشبكة) يمتصه الكترون آخر [13].



الشكل (1-4): مرور الإلكترونات خلال الشبكة البلورية [14].

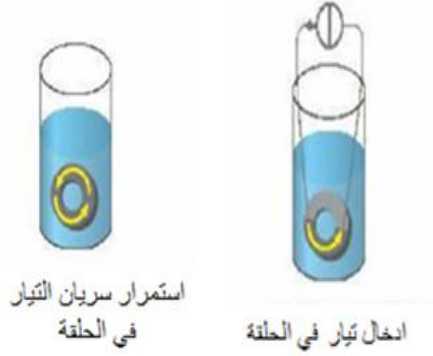
كما يرتبط تفسير هذه الظاهرة ارتباطا وثيقا بالخصائص الكمية للمادة. ففي حين أن الإلكترونات هي فرميونات، فستتصرف هذه الأزواج من الإلكترونات مثل البوزونات ذات سبين معدوم وستكون مكثفة في نفس الحالة الكمية، وتكون على شكل مائع من أزواج كوبر [11].

يمكن فهم انعدام المقاومة على أنه ناتج من الاندفاع الكلي لأزواج الإلكترونات يبقى محفوظا ومن ثم لا يتأثر الزوج بالتصادمات. يحدد اندفاع زوج الإلكترونات بكثافة التيار المار في الجسم، وعندما تتجاوز هذه الكثافة قيمة محددة تدعى كثافة التيار الحرج ينفصل زوج الإلكترونات ويعود الجسم إلى حالته الطبيعية [13].

1-2-2-3 المبدأ الأساسي للناقل الفائق :

عادة تنخفض المقاومة الكهربائية للموصلات المعدنية تدريجيا مع انخفاض درجة الحرارة، وفي حالة النواقل العادية كالنحاس أو الفضة فإن الشوائب الموجودة في المادة تعاكس الوصول لحد أدنى من المقاومة في درجات الحرارة المنخفضة. ولذلك فعند الاقتراب إلى درجة تقارب حرارة $0 \text{ }^\circ\text{K}$ فإن عينة من النحاس مثلا لا يمكن أن تتوصل لدرجة مقاومة تساوي الصفر. أما في حالة النواقل الفائقة فإن المقاومة تنخفض على نحو مفاجئ إلى الصفر عندما يتم تبريد المادة إلى درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة لهذه المادة، و غالبا تكون $20 \text{ }^\circ\text{K}$ أو أقل [13].

باستعمال الأزوت أو الهليوم السائل كما في تجربة الموضحة في الشكل (1-5) حيث استمر سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق الناقلية لمدة عامين ونصف دون أي نقص في شدته، و دون تغذية الحلقة بأي مصدر كهربائي خارجي بعد إعطاء الدفعة الأولى [15]. ظاهرة الناقلية الفائقة ظاهرة تفسرها ميكانيكا الكم، ولا يمكن فهمها على أساس أنها تجسيد لظاهرة الموصل المثالي ضمن إطار الميكانيكا الكلاسيكي [16].

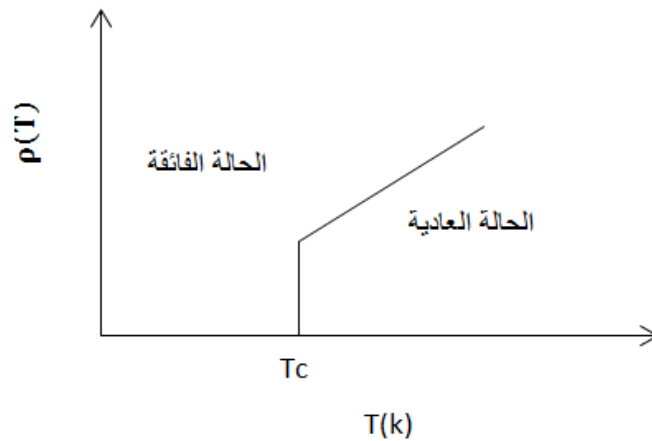


الشكل (1-5): استمرار سريان التيار بدون انقطاع في حلقة من سلك فائق الناقلية [15].

1-2-2-4 خصائص المواد فائقة الناقلية :

1-4-2-2-1 الخصائص الكهربائية:

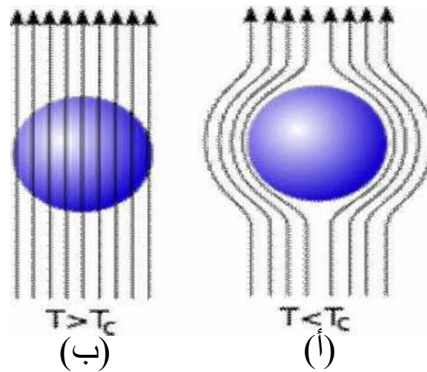
من المعلوم أنه عند درجة حرارة معينة تعرف بدرجة حرارة التحول تصبح مقاومة هذه المواد للتيار الكهربائي تؤول للصفر. ($10^{-25} \Omega m <$) في التيار المستمر، وهي الظاهرة الأكثر إثارة للاهتمام لتعلقها بنقل الطاقة الكهربائية. يبين الشكل (1-6) تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة [11].



الشكل (1-6): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة [17].

1-2-2-2-4 الخصائص المغناطيسية:

اكتشف كذلك جانب آخر مهم وهو أن هذه المواد عند درجة حرارة التحول حساسة جدا للمجال المغناطيسي، حيث تطرد المجال المغناطيسي الخارجي أي أنها تعكس المجال المغناطيسي مهما ضعفت شدته. وتفسير ذلك أنه أثناء انتقال المادة من الحالة العادية إلى حالة المقاومة الصفرية (الناقلية الفائقة) فإنها تنشأ خلال العملية تيارات سطحية بسبب التغييرات المفاجئة للروابط الذرية والجزيئية في المادة الناقلة تؤدي هذه التيارات إلى إلغاء المجال المغناطيسي داخل الموصل وعليه ينشأ تأثير مغناطيسي χ عكسي على أي جسم مغناطيسي يقترب من الموصل حيث يكون χ مساوي للقيمة -1 أي (الطرد التام للمجال المغناطيسي المطبق) وهو ما يسمى بفعل مايسنر (Effet Meisner)، يبين الشكل (1-7) سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة [11].



الشكل (1-7): سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة [3].

(أ): على اليمين في حالة ناقل فائق (ب): على اليسار في حالة ناقل عادي.

نوضح في جدول (1-1) مقارنة بين تعامل ناقل مثالي وناقل فائق مع المجال المغناطيسي المطبق عليهما.

الجدول (1-1): مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي و ناقل فائق [17].

	تريد ثم تزع المجال B_e (الخارجي)		
	$T = 300 \text{ K}$ $B_e \neq 0 \text{ T}$	$T < T_c$ $B_e \neq 0 \text{ T}$	$T < T_c$ $B_e = 0 \text{ T}$
ناقل مثالي ($\rho = 0$)			
ناقل فائق مثالي ($\rho = 0, \chi = -1$)			

هذه الخصائص تعنى أن ظهور الناقلية الفائقة هي مرحلة ديناميكية حرارية، وبالتالي لها بعض الخصائص المميزة التي لا تعتمد إلى حد كبير على التفاصيل المجهريّة المتكاملة.

كما تختلف معظم الخصائص الفيزيائية للمواد فائقة الناقلية من مادة إلى مادة باختلاف المقادير الحرجة، مثل السطح الحرج، درجة الحرارة الحرجة، الحقل المغناطيسي الحرج و كثافة التيار الحرجة [10].

1-2-2-3 المقادير الحرجة :

هنالك أربعة معايير أساسية تحكم وتؤثر على الحالة فائقة الناقلية:

- ❖ درجة الحرارة الحرجة T_c .
- ❖ الحقل المغناطيسي الحرج H_c .
- ❖ كثافة التيار الحرجة J_c .
- ❖ السطح الحرج S_c .

1-2-2-3-1 درجة الحرارة الحرجة:

تعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها الدرجة الحرارية التي يتم فيها التحول من الحالة الاعتيادية للمادة إلى حالة الناقلية الفائقة، أي أن قيمة المقاومة الكهربائية للمادة تكاد أن تكون صفراً.

وُلقد وجد أن درجة الحرارة الحرجة تعتمد على العوامل التالية :

- 1- نقاوة المادة.
- 2- الضغط المسلط على المادة.
- 3- سمك المادة.
- 4- الشحنة الكهروستاتيكية على المادة.

وقد كان الاعتقاد السائد أن الدرجة الحرجة لجميع المواد فائقة الناقلية هي درجة حرارة موحدة تقدر

بـ 203°C ولكن بعد إجراء التجارب اتضح أن درجة التحول تختلف باختلاف المادة الناقلة كيميائياً فمثلاً الزئبق يصل إلى المقاومة الصفرية في درجة حرارة 268°C وهو ما غير المفهوم العام للموصلات وفتح المجال للبحث عن مواد يمكن أن تصل إلى مقاومتها الصفرية في درجة حرارة الغرفة 25°C مما يمكننا في استخدامها في مجالات كثيرة.

فمثلاً العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجات الحرارة الحرجة لعنصر القصدير Sn فإذا كان الفلز نقياً فنرى ان مدى درجات الحرارة الحرجة التي عندها تقل قيمة المقاومة الكهربائية إلى الصفر تكون صغيراً جداً بينما إذا احتوى معدن القصدير على شوائب فنلاحظ ان مدى درجات الحرارة التي عندها تقل قيمة المقاومة تكون كبيرة نوعاً ما.

إن درجة الحرارة الحرجة للمادة تعتمد على الضغط المسلط على المادة. فلقد وجد ان زيادة الضغط يحدث انخفاضا في درجة الحرارة الحرجة. T_c اما تأثير سمك المادة فانه كلما كانت المادة على هيئة غشاء رقيق نجد ان T_c تقل بشكل كبير عند مقارنتها بعينه من نفس المادة ذات سمك كبير ان لهذين العاملين دور كبير على تحويل اشباه الموصلات من الحالة الاعتيادية إلى الحالة فائقة الناقلية. اما بالنسبة إلى وجود الشحنة الكهروستاتيكية على سطح المادة فالدراسة لازالت مستمرة للتعرف بعمق على دورها على انخفاض وارتفاع درجة الحرارة الحرج [13، 18]

1-2-2-3-4-2 الحقل المغناطيسي الحرج H_c :

من أهم المقادير الحرجة التي تميز المواد فائقة الناقلية هي قيمة المجال المغناطيسي، وهي القيمة التي إذا تجاوزها الحقل المطبق تختفي على اثره الناقلية الفائقة و تعطى عبارة الحقل المغناطيسي داخل المادة من خلال العلاقة التالية [10]:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1 - 1)$$

حيث:

μ_0 : هي السماحية المغناطيسية في الفراغ.
 H : هو المجال المغناطيسي داخل المواد.
 M : هي المغنطة.

1-2-2-3-4-2-3 كثافة التيار الحرج J_c :

تعد كثافة التيار الحرج إحدى أهم خصائص النواقل الفائقة على صعيد التطبيقات الهندسية. وتعرف بأنها كثافة التيار التي عند تجاوزها تفقد المادة خصائصها فائقة الناقلية. يمكن عد التيار الحرج I_c على أنه التيار الذي ينتج عنه المجال المغناطيسي المساوي للمجال المغناطيسي الحرج في الناقل الفائق. عندما يتجاوز التيار قيمة حرجة، فإنه يخترق الناقل الفائق، ولذلك تتغير المقاومة فجأة من قيمة صفر إلى قيمة غير صفرية [10].

في الناقل الفائق ترتبط كثافة التيار الحرج بالمجال المغناطيسي الحرج H_c ، إذ أن التيار اللازم لإحداث مجال حرج H_c عند سطح ناقل فائق على شكل أسطوانة طويله ذات نصف قطر R وتحمل تيار كلياً بمقدار I_c يحسب بالعلاقة (2-1) التالية [19]:

$$I_c = 2\pi R H_c \quad (2 - 1)$$

إذا يتمركز التيار فقط ضمن طبقة سطحية رقيقة يساوي سمكها عمق الاختراق λ_1 .

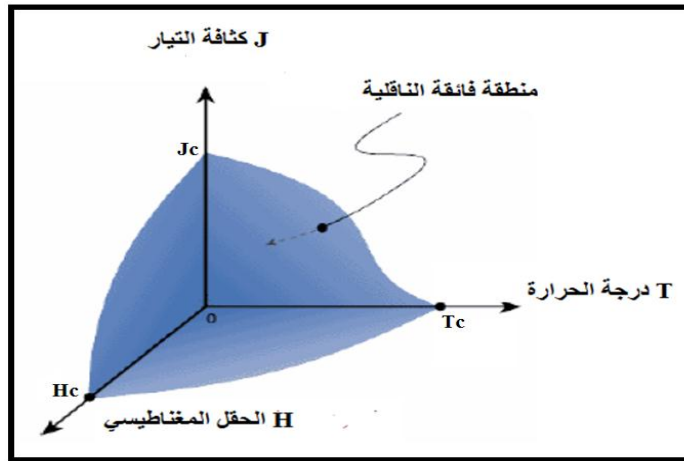
إن تعريف كثافة التيار الحرج أكثر تعقيدا وذلك بسبب الاختراق الجزئي للمجال في المواد وفق مرحلتين : عادية وفائقة الناقلية.

1-2-2-4-3-4-2-1: سطح الحرج S_c :

يمكن للنواقل الفائقة أن يفقد تأثير مايسنر في الحالات التالية:

- إذا تجاوزت درجة حرارته درجة الحرارة الحرجة (T_c).
- إذا تجاوز المجال المغناطيسي الخارجي المطبق قيمة حرجة المسمى الحقل الحرج (H_c).
- إذا فاقت كثافة التيار داخله كثافة التيار الحرج (J_c).

هذه المعايير الثلاثة (T_c)، (H_c) و (J_c) تمكن من تحديد المجال فائق الناقلية والذي بعده يعود إلى الحالة العادية كما هو مبين في الشكل (8-1)[20].



الشكل (8-1): السطح الحرج الذي يحد المنطقة فائقة الناقلية [21].

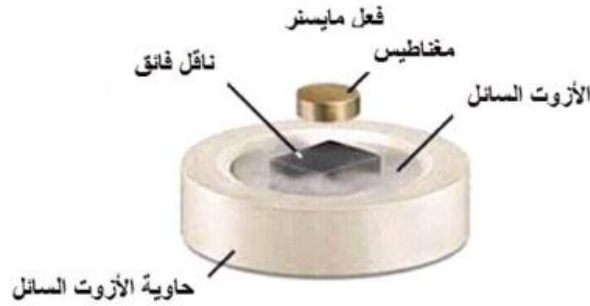
1-2-2-3-2-1 الظواهر المتعلقة بالناقلية الفائقة:

1-3-2-1 ظاهرة التكميم المغناطيسي :

إن المواد فائقة الناقلية مثيرة في كل جوانبها ومن تلك الأمور المثيرة هي ظاهرة التكميم المغناطيسي. وفكرة هذه الظاهرة أنه إذا تم صنع ناقل فائق على صورة حلقة (مهما كانت متناهية في الصغر) فإن مقدار المجال المغناطيسي الذي يمر من خلال تلك الحلقة يجب أن يكون مساوياً تماماً لعدد صحيح من الكمات المغناطيسية يطلق على كل منها الرمز f_0 وتسمى أيضاً بالفلاكسويد. معنى التكميم أنه لو تعرض الناقل إلى مجال يزيد قليلاً عن عدد صحيح من الكمات بزيادة أقل من نصف كمية؛ فإن الزيادة ترفض ولا تمر من خلاله ، في حين أنه لو تعرض لمجال يقل قليلاً عن عدد صحيح من الكمات بمقدار ضئيل أقل من نصف كمية فإنه يتكيف بحيث يكمل النقص من تلقاء نفسه من أجل أن يحافظ على العدد الصحيح من الكمات. أي لو مر مجال يساوي إلى مئة كمية مضافاً إليها ربع كمية فإن ذلك الربع يرفض ولا يمر من خلاله في حين لو كان بدل الربع نصف أو أكثر ولكن أقل من واحد صحيح؛ فإن الناقل يكمله إلى الواحد صحيح، وهذا بالضرورة يقتضي أن التيار الذي يلف يزيد وينقص بمقدار ضئيل متجاوباً مع المجال الخارجي [22].

1-2-3-2 ظاهرة الطفو:

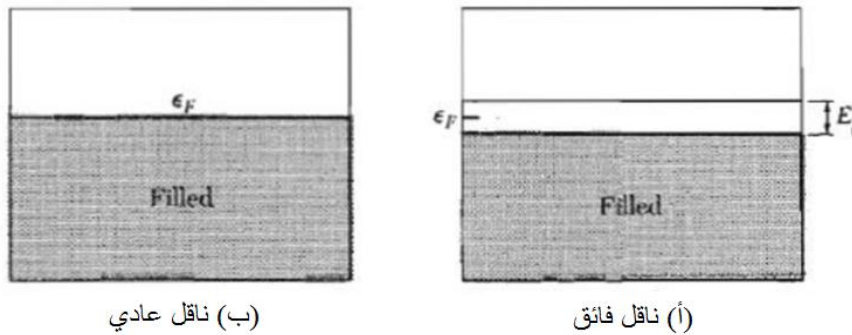
من المعلوم أنه إذا أدخلنا تيار كهربائي في حلقة من سلك فائق الناقلية فإن هذا التيار سوف يستمر في سريان إلى مدة طويلة طالما أن السلك يظل محتفظا بناقليته الفائقة. ولقد تم تسمية التيارات التي لا تجد أية مقاومة لسريانه في موصل فائق بالتيارات الدائمة والتي تحدث عند مجالات مغناطيسية متغيرة مما ينشأ ظاهرة الطفو المثيرة الموضحة بالشكل (9-1) عند وضع مغناطيس صغير فوق موصل فائق فإن المجال المغناطيسي على سطح الناقل الفائق يسبب تيارات دائمة تنشأ قوى تنافر مع المغناطيس بحيث تقوى وتشتد كثيرا باقتراب المغناطيس من الناقل الفائق حتى يتم رفع المغناطيس في الهواء فيظهر كأنه عائم في الهواء [22].



الشكل (9-1) : مغناطيس يطفو فوق جسم فائق الناقلية [3].

1-2-3-3 طاقة الفجوة:

في النواقل تنعدم تقريبا طاقة الفجوة ويكون شريط التكافؤ ملاصق لشريط التوصيل. ولقد كان المعتقد عدم وجود طاقة فجوة في المواد فائقة الناقلية كما هو الحال في النواقل. ولكن تبين العكس ووجد أن هناك طاقة فجوة تنشأ من خلال التفاعل بين الإلكترونات [15، 23] لتكوين ما يسمى بأزواج كوبر مما يتسبب في وضع الإلكترون في مستوي فارغ بالنسبة لموضعه في مستوي فيرمي للغازات كما يتضح في شكل (1-10).



الشكل (10-1) : أ: طاقة الفجوة للحالة الفائقة و ب: شريط التوصيل للحالة العادية.

1-2-4 النظريات المتعلقة بالناقلية الفائقة:

1-4-2-1 نظرية الإخوة لندن :

عام 1935م وضعت نظرية الإخوة لندن وهي أول نظرية تشرح ظواهر الناقلية الفائقة، حيث افترض الإخوة لندن أن كثافة التيار يتناسب مع الكمون \vec{A} للمجال المغناطيسي المحلي بالعلاقة [24]:

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A} \quad (3 - 1)$$

هذه العلاقة تؤدي إلى أول معادلة للندن:

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (4 - 1)$$

حيث

μ_0 : سماحية الفراغ .

λ_L : عمق الإختراق للندو .

هذا الأخير يعني أنه في وجود مجال مغناطيسي، فإنه ستتشكل حلقات للتيار في الناقل الفائق معاكسة له في الإتجاه. وباستخدامهم لمعادلات ماكسويل، وجدوا العلاقة التي تعبر عن تأثير مايسنر تكتب كالتالي:

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (5 - 1)$$

يشير حل هذه المعادلة الأخيرة إلى وجود مجال مغناطيسي مستمر يعمل على اختراق الناقل الفائق وذلك في حدود المسافة λ_L والمعروفة بعمق الإختراق للندو، والذي يعتمد على كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية (n_s)، ودرجة الحرارة T والحقل المغناطيسي H، والكتلة (m) والشحنة الإلكترون (q). كما تبينه العلاقة التالية:

$$\lambda_L(T, H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(T, H) q^2}} \quad (6 - 1)$$

1-4-2-2 نظرية غانزبورغ-لندو:

في عام 1935م، كتب الإخوة لندن معادلات الكهرومغناطيسية لوصف التيارات المستمرة، وأثر مايسنر لحالة الناقلية الفائقة للمادة، وفي عام 1950م سجل عنصر النيوبيوم درجة الحرارة 9°K، مما ساعد العالمان من إكمال العمل وشرح خصائص النواقل الفائقة، في النظرية الأولى المتعلقة بعلم ظاهرة الناقلية الفائقة على المستوى العياني [25].

وصف العالمان حالة الموصلية الفائقة كأنها حالة منظمة من الإلكترونات المكثفة جزئياً في مائع دون احتكاك.

وقد أعطت هذه النظرية تعريف لدالة موجية $\Psi(r)$ ، وهي أن مربعها $\Psi^2(r)$ يمثل كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (إلكترونات أزواج كوبر). أي:

$$n_s = |\Psi|^2 \quad (7 - 1)$$

وقد تم في هذه الدراسة أيضا التعريف بالمقدار K و يسمى بمعامل جيزنبر – غلاندو [22]، والذي يلعب دورا أساسيا في حساب الطاقة السطحية و يثبت أن هذه الطاقة إيجابية إذا كان $K < 1/\sqrt{2}$ وسلبية إذا

كان $K > 1/\sqrt{2}$. إن هذا المعيار يمكن من التمييز بين النواقل الفائقة من النوع الأول والثاني [26].

بحيث يعطى بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (8 - 1)$$

حيث

λ_L : عمق الإختراق للندو .

ξ : تمثل مسافة التوافق .

كما أشارت هذه النظرية إلى مقدارين هامين تميز النواقل الفائقة هما:

1-2-4-2-1 مسافة التوافق :

تعرف المسافة الفاصلة بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية الشكل (1-11) بمسافة التوافق يرمز لها بـ ξ . كما تمثل أيضا البعد المكاني لزوج كوبر (الناقلية الفائقة)، وهو الحد الأدنى للطول الذي يمكن للناقلية الفائقة حتى تختفي، حيث ξ قابلة للمقارنة مع المقادير المميزة للشبكة البلورية (بعض النانومتر) [27]. وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\xi = \frac{\hbar V_F}{\pi |\Delta|} \quad (9 - 1)$$

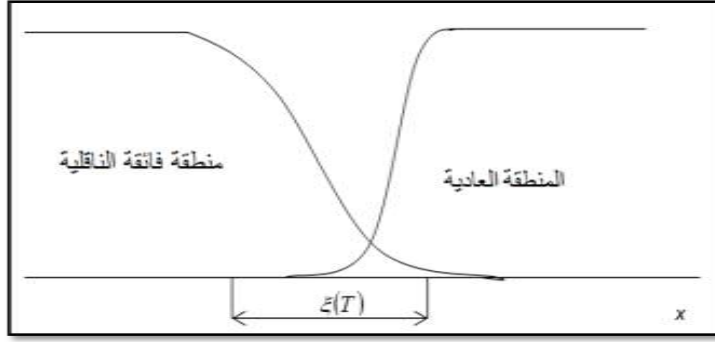
حيث:

V_F : سرعة فيرمي.

$|\Delta|$: طاقة ترابط الزوج الإلكتروني.

كما أن هذه المسافة تتغير بدلالة درجة الحرارة بعلاقة غانز بورغ ولاندو وتكتب كالتالي [28]:

$$\xi(T) = \xi_{GL} = 0.74 \left[1 - \frac{T}{T_C} \right]^{-1/2} \quad (10 - 1)$$



الشكل(11-1): مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية[29].

1-2-4-2-2 عمق الإختراق :

عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي، والذي ستتناقص قيمته خلال إختراقه للنواقل الفائقة إبتداءً من سطح هذا الأخير إلى أن يعدم بعد مسافة معينة داخله. هذه المسافة تعرف بعمق الإختراق ويرمزها بالرمز λ_L ، وفي هذه الطبقة تنتشأ التيارات السطحية التي تكوّن الحقل المضاد[24]، إن هذا الطول الذي يمكن أن يغير من الحث المغناطيسي في مادة فائقة الناقلية[30]، يسمى بطول لانداو. حيث تكون قيمته بين بضعة عشرات أو بضعة مئات من نانومتر[24]. ويعطى عمق الإختراق بالعلاقة التالية:

$$\lambda_L = \frac{c}{e} \left(\frac{m}{4\pi n_s} \right)^{1/2} \quad (11 - 1)$$

حيث:

n_s : كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية.

e : شحنة الإلكترون.

C : سرعة الضوء.

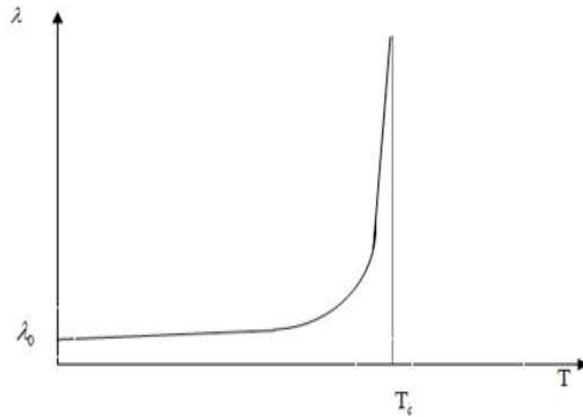
n : تمثل تركيز حاملات الشحنة (كثافة الإلكترونات) وهي تتغير بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة:

$$n = n_0 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-1/2} \quad (12 - 1)$$

ويرتبط عمق الإختراق بدرجة الحرارة بعلاقة لانداو :

$$\lambda_L = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (13 - 1)$$

يمكن تمثيل هذه العلاقة في الشكل (12-1).



الشكل(12-1): منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T [31].

1-2-4-3 نظرية BCS:

في عام 1957م اكتشف العلماء الأمريكيان جون باردين John Bardeen ليون كوبر Leon Cooper و روبرت شريفير John Shrieffer نظرية الناقلية الفائقة و اختصرت بالاسمBCS[32].

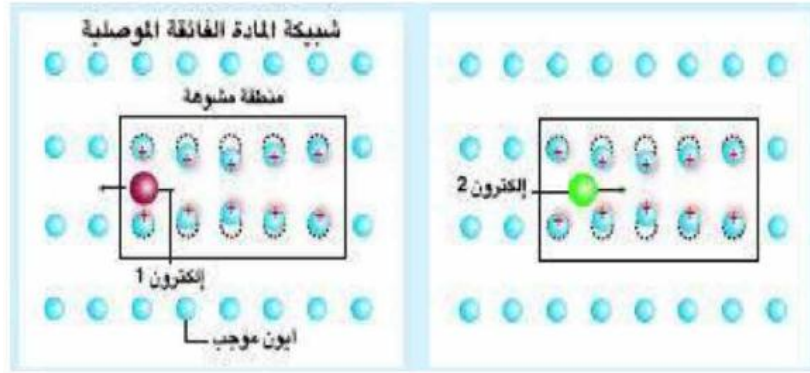


الشكل (13-1): العلماء الأمريكيان جون باردين John Bardeen ليون كوبر Leon Cooper و روبرت شريفير John Shrieffer [32].

هؤلاء الثلاثة أرسوا نظرية (BCS) للموصلية الفائقة للمواد عند درجات الحرارة القريبة من 0°K ، حيث وجدت النظرية حلا يفسر ميكانيكية التوصيل الكهربائي في المواد الفائقة، والتي تبنى على فكرة أزواج كوبر (نسبة إلى العالم كوبر أحد مؤسسي هذه النظرية).

ففي معدن لا يتصف بالناقلية الفائقة تتبعثر الإلكترونات بسبب العيوب البلورية، ويولد ذلك مقاومة كهربائية. وحسب هذه النظرية تحدث الناقلية الفائقة حين تصبح الإلكترونات كأنها جسم واحد متصل، يستطيع الحركة بشكل جماعي دون أن يتبعثر [33].

كل هذا يكون نتيجة تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية، والتي تعمل على جعل أحد الإلكترونات كما لو كان محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة. بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما مكونين أزواج كوبر. كما يوضح الشكل(14-1) [25، 33].



الشكل (14-1): تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية مكونين أزواج كوبر [33]

5-2-1 أنواع النواقل الفائقة :

تقسم النواقل الفائقة حسب:

1-5-2-1 درجة الحرارة الحرجة :

1-1-5-2-1 مواد فائقة الناقلة منخفضة الحرارة :

واختصارا (LTC) وتسمى أيضا المواد فائقة الناقلة التقليدية مثل الزئبق وتمتاز بانخفاض درجة حرارتها الحرجة.

2-1-5-2-1 مواد فائقة الناقلة عالية الحرارة :

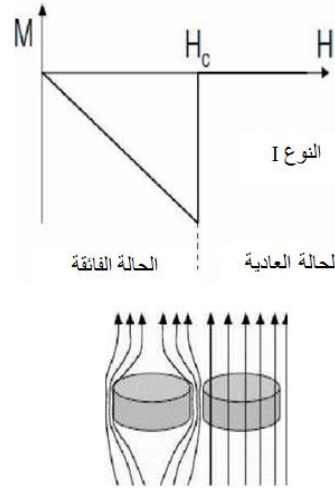
واختصارا (HTC) تسمى أيضا المواد فائقة الناقلة الجديدة مثل المركبات $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ و $LaBa_2Cu_3O_7$ [5، 6] وتمتاز بارتفاع درجة حرارتها الحرجة.

2-5-2-1 المجال الحرج:

1-2-5-2-1 ناقل فائق من النوع الأول (Type I) :

يتميز بحقل مغناطيسي حرج H_c واحد. من خصائص هذا النوع عندما تتجاوز قيمة المجال المسلط المجال الحرج أي ($H > H_c$) يتم تدمير الناقل الفائق، أي عند هذه القيمة يرفض الناقل الفائق المجال المغناطيسي الخارجي [34]، وبعده مباشرة تختفي خاصية الطفو تماما وبشكل آني، أي أن التمكنغظ ينعدم بصورة فجائية [35]. يمكن للمجال المغناطيسي أن يخترق سمكا في الناقل الفائق يسمى مسافة الاختراق للندن λ_L والتي تنشأ فيها التيارات الفائقة.

سلوك هذا النوع من النواقل الفائقة بسيط لأن هناك حالتين فقط كما يبينه الشكل (15-1) وهما الحالة العادية التي تتوافق مع مميزات القيمة عالية من المقاومة الكهربائية والحالة فائقة الناقلة التي تتميز بمقاومة صفرية و الدايامغناطيسية مثالية للناقل الفائق.



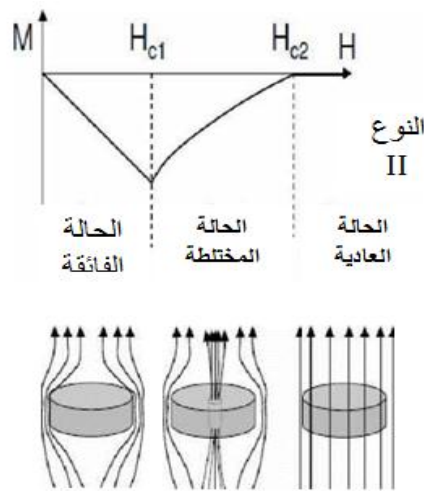
الشكل (15-1): منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في حالة النواقل الفائقة منخفضة الحرارة الحرجة [36].

تطبيقات هذا النوع من المواد محدودة، وهذا يرجع إلى ارتفاع تكلفة التبريد، من جهة ومن جهة أخرى، هذه المواد محدودة في قيمة المجال المغناطيسي، فهي لا تتجاوز قيمة 0.2 تسلا [10].

2-2-5-2-1 ناقل فائق من النوع الثاني (Type II) :

هي مختلفة تماما على مثيلاتها من النوع الأول [36] فليها مجالين مغناطيسيين حرجين هما $H_{C1} < H < H_{C2}$ القيمة الأولى هي أقل قيمة نرسم لها B_1 ، والقيمة الثانية وهي أعلى قيمة ونرمز لها B_2 ، فإذا تجاوزت قيمة المجال المسلط B_1 ولم تتجاوز B_2 سيكون الاختراق جزئي للنواقل ولن يتحول الناقل إلى الحالة الاعتيادية، بل سيصل إلى حالة جديدة تسمى الحالة المختلطة (Vortex State)

أما إذا تجاوزت قيمة المجال المسلط B_2 ، فسيتحول الناقل إلى الحالة الاعتيادية، لأن المجال سيخترقه بصورة كلية [37]. كما هو موضح في الشكل (16-1).



الشكل (16-1): الحقل الحرج في حالة النواقل الفائقة عالية الحرارة الحرجة [36].

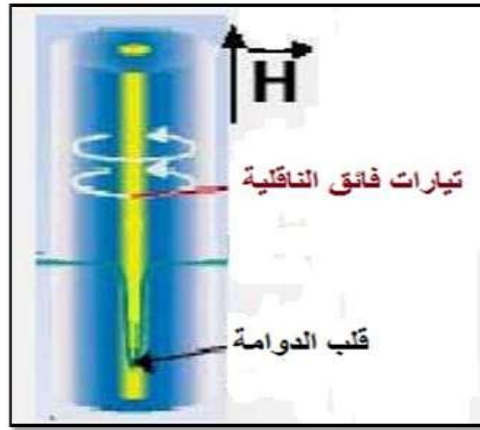
إن النواقل الفائقة من هذا النوع هي أساسا سبائك أو معادن لها مقاومة عالية في الحالة الطبيعية وحقول حرجة عالية تتناسب مع العديد من الاستخدامات العملية، خاصة في مجال الهندسة الكهربائية [10].

1-2-2-5-2-1-1 بنية الدوامات :

من المعروف أن أكثر المواد دراسة سوأء في مجال الفيزياء الأساسية أو التطبيقية هي مواد النوع الثاني من النواقل الفائقة وهذا راجع إلى خصائص حالتها المختلطة التي تنتج عوامل حرجة ذات قيم عالية (Hc, Hc2, Tc).

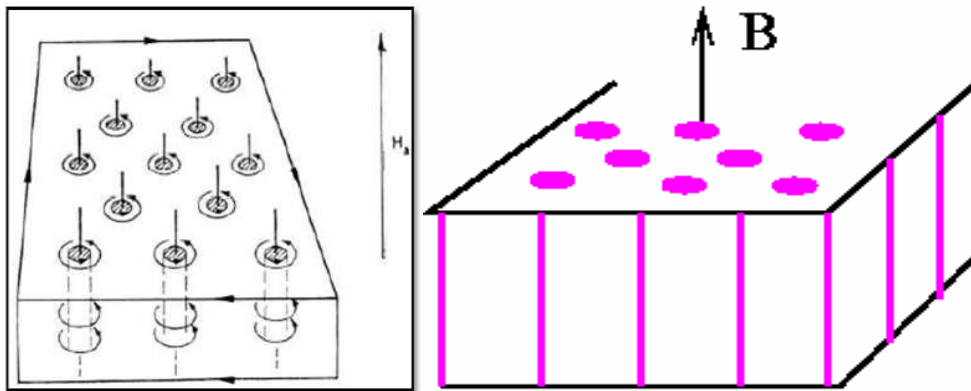
بين الفيزيائي أبريكسوف بطريقة تحليلية أن المجال المغناطيسي يخترق الناقل من النوع الثاني بشكل دوراني نانوي، يحتوي كل منها على نفس كمية التدفق المغناطيسي، حيث تسمى كل منها بالدوامة و الموضحة في الشكل (17-1).

تتكون الدوامة من قلب نصف قطره (T) و الذي يشبه إسطوانة، وحوله تحوم تيارات فائقة وفق إسطوانة ثانية قطرها λ [38، 39].



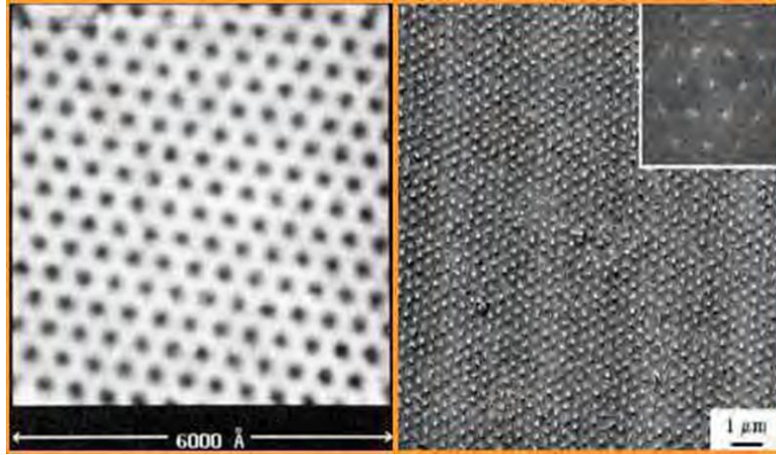
الشكل (17-1): رسم توضيحي لبنية الدوامة [27].

تتوزع الدوامات على شكل شبكة مثلثية كما هو موضح في الشكل (18-1).



الشكل (18-1): توزع الدوامات في الحالة المختلطة [26، 27].

يمثل الشكل (19-1): صورة بالمجهر الإلكتروني عالي الدقة شبكة أبريكسوف لتوزيع الدوامات في الناقل الفائقة من النوع الثاني.



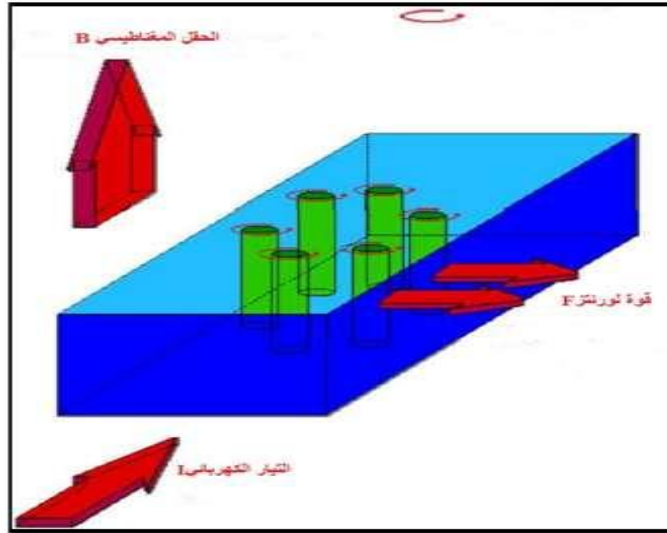
الشكل(19-1): شبكة أبريكسوف للدوامات ناقل فائق الكلاسيكية من النوع الثاني [26، 27]

يتناسب عدد البؤر الطبيعية تناسباً طردياً مع المجال المغناطيسي الخارجي ابتداءً من القيمة H_{C1} ، تستمر الزيادة حتى يغطي المجال الناقل بكامله محولاً إياه إلى ناقل عادي عند المجال الحرج الثاني H_{C2} . يكون هذا المجال كبيراً جداً مقارنةً بالمجال الحرج للنواقل من النوع الأول. يطلق على البؤرة الواحدة باسم فور تكس (Vortex)، ويطلق على الناقل الذي هو في الحالة الجامعة للنقل الفائق والعادي بأنه في الحالة المختلطة (Vortex State) .

إن جميع الخواص المميزة للنقل الفائق تظل موجودة أثناء الحالة المختلطة، وتستمر حتى الوصول إلى مجالات عالية جداً، وبالمقابل نجد أن الدوامات تبدأ في الحركة عندما يمر تيار بقربها بسبب قوة لوراننر محدثة ضياعاً في الطاقة، ولذلك نلجأ إلى تثبيت هذه الدوامات [40، 41].

1-2-2-5-2-2 تثبيت الدوامات:

تنتج قوة لوراننر تيار يعرف بالتيار الحرج I_C ، ولتحريك الدوامة من الضروري أن تكون هذه القوة أكبر من قوى تثبيت الدوامات، إذا كانت قوة لوراننر تفوق عطالة الدوامة فهذه الأخيرة ستبدأ في التحريك كما يبينه الشكل (1-20). والذي يترتب عنه إنهيار النقل الفائق، ولتجنب هذا الأمر يجب العمل على تثبيت هذه الدوامات. لكون معظم المواد غير مثالية أي تحتوي على عيوب (الشوائب ، عدم التجانس ..)، يمكن أن تستخدم هذه الأخيرة كمراكز تثبيت للدوامات وتكون أكثر فاعلية عندما تكون أبعاد هذه العيوب بنفس رتبة أبعاد الدوامة وبما أن شكل شبكة توزيع الدوامات هو مثلثي فإنه يكفي تثبيت البعض منها حتى تثبت كلها.



الشكل (1-20): حركة الدوامات في النواقل الفائقة [27].

6-2-1 تطبيقات النواقل الفائقة:

إن اكتشاف مواد فائقة الناقلية الكهربائي عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا سوف يجعلها تدخل في تركيب العديد من التطبيقات، أولها هو الحصول على وسيلة غير مكلفة لنقل التيار الكهربائي، لأن التكاليف المادية لنقل التيار عبر أسلاك النحاس مرتفعة جدا، نظرا للفقد الكبير للطاقة على شكل حرارة متبددة نتيجة مقاومة السلك النحاسي. إضافة إلى أن قيمة التيار الكهربائي الذي يمكن نقله عبر السلك النحاسي تبلغ شدته 100 أمبير لكل سنتيمتر مربع، بينما في السلك المصنوع من المركب $YBa_2Cu_3O_7$ تبلغ شدته 100000 أمبير لكل سنتيمتر مربع [42].

أضف إلى ذلك تطبيقات عديدة في مجال الإلكترونيات لما تمتاز به من قدرة عالية في فتح وإغلاق الدارة الكهربائية لتمرير التيار ومنعه، وهذا يشكل عنصرا أساسيا في بنية الكمبيوتر والبحث العلمي جاري لإدخال هذه المواد في صناعة السوبر كمبيوتر، فإذا ما توصل إلى ذلك، فإن هذا سوف يؤدي إلى تطور كبير في مجال الكمبيوتر.

تستخدم أيضا المواد فائقة الناقلية في تصميم المغناطيس الفائق، بحيث يتم تبريد المغناطيس الفائق في الهيليوم السائل حيث تكون المقاومة الكهربائية للملفات تؤول للفر، مما يجعل الطاقة المفقودة معدومة. ومن هنا فإن مصدر تيار منخفض يكون مناسباً لمرور تيار مرتفع، بشرط المحافظة على درجة حرارة الهيليوم السائل. وبالتالي فإنه يمكن الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من موصلات بعشرات المرات [43].

أما في مجال الطب فقد تم صنع أجهزة ذات حساسية عالية جدا للمجالات المغناطيسية منخفضة الشدة، وتستخدم الآن كبديل للمواد المشعة المستخدمة في تشخيص الأمراض التي قد تصيب الدماغ. حيث يتم الكشف عن التغير في المجال المغناطيسي المنبعث من الدماغ والذي تبلغ شدته 10^{-13} تسلا. وهذا المقدار صغير جدا، لكن تلك الأجهزة قادرة على قياسه، كذلك يمكن تحديد مصدر الإشارات العصبية الصادرة من الدماغ بدقة.

أيضا يمكن أن تستخدم في البحث عن المعادن الدفينة في باطن الأرض وعن مصادر المياه والنفط لأنها تحدث تغيرا طفيفا في مجال المغناطيس للأرض وهذا التغير يمكن التقاطه بواسطة هذه الأجهزة [44].

1-3-1 النواقل الفائقة المرتكزة على عنصر البزموت:

1-3-1-1 تاريخ اكتشافها:

تعد المركبات فائقة الناقلية ذات أهمية كبيرة في تطبيقات العملية ، وإلى غاية 1986 لم تدرس الناقلية الفائقة إلا في المركبات المعدنية حيث لم تتعدى الدرجة الحرجة قيمة 23.3°K في المركبات Nb_3Ge ، وقد عرف مجال الناقلية الفائقة قفزة نوعية بعد اكتشاف الباحثين برنودز وميلر للمركب $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7]$ [5] والذي وصلت درجة حرارة تحوله إلى 92°K .

عام 1988م حيث تم تحقيق الاكتشاف الأكثر أهمية لنظام (Bi-Sr-Ca-Cu-O) الفائق التوصيل و الذي يسمى ب (BSCCO) بواسطة الباحث مايدا وآخرون [7] Meade et al ، التي اعتبرت مهمة جداً للتطبيقات العملية وفي الوقت نفسه لديها مقاومة كيميائية كبيرة ضد الرطوبة ومستقرة الضغط في الغلاف الجوي. لهذه الأسباب يدرس العديد من الباحثين هذا النظام. في ذات العام تمكن Klee وجماعته من التوصل إلى درجة حرارة حرجة 105°K لمركبات (Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O) والمحضر على هيئة أغشية رقيقة [45]. و درسوا آخرون الخواص الكهربائية للمركب (Bi-Sr-Ca-Cu-O) ولاحظوا انخفاض في المقاومة من $100-110^\circ\text{K}$ [46].

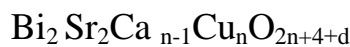
وفي عام 1989م تمكن الباحث تشين وزملاؤه Yuich et al من دراسة الموصلية الفائقة والبنية المجهرية لعينات BSrCCO مع إضافة كميات صغيرة من المواد المضافة إلى النانوية nd. وكذلك دراسة تأثير الضغط الهيدروليكي على رفع درجة حرارة التحول من $153-160^\circ\text{K}$ لمركب (Hg-Ba-Ca-Cu-O) [47]. كما درس في ذات العام الباحث Toshiz O وذلك بإضافة العناصر النادرة كتعويض جزئي لتétragonal إلى المعيني القائم orthorhombique وذلك بإضافة العناصر النادرة كتعويض جزئي لعنصر Ca في المركب (Bi-2212) [46].

في عام 1994م درسوا الباحثان Samir et Fath تأثير التلدين على مركبات (Bi-Sr-Ca-Cu-O) وتوصلوا إلى درجة حرارة حرجة 137°K Tc عند درجة حرارة تلدين 637°K واعزوا السبب إلى التغيير في الطور الناتج في نقص نسبة الأوكسجين في المركب [48].

وفي عام 1999م درس الباحث الجبوري AL- Jobouri تأثير درجة الحرارة التلديد لمركبات BSCCO وحصل على أفضل درجة حرارة التحول هي 112°K [48]. وفي نفس العام درس الباحث Wang وآخرون الخواص الكهربائية للمركب (Bi-2212) و حصلوا على درجة تحول 85°K [49].

1-3-2 مجموعة النواقل الفائقة المرتكزة على البزموت :

إن اكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات حرارة عالية لأكاسيد النحاس فتح طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، حيث اكتشفت عائلة جديدة من المركبات فائقة الناقلية تملك درجات حرارة حرجة عالية تحتوي أساسا على عنصر البزموت (Bi). مجموعة المركبات لهذا النظام تتميز بالصيغة الكيميائية العامة [51]. التالية :



حيث

d: قيمة الحبود عن الستوكيومترية .

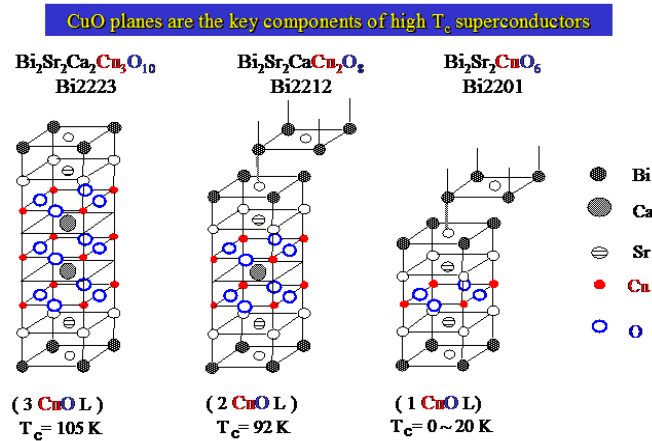
أين n:1، 2 أو 3 ويوافق الأطوار Bi-2201، Bi-2212، Bi-2232 ذات درجات الحرارة الحرجة 23°K ، 85°K و 110°K على الترتيب.

هذه المركبات التي تنتمي للنظام Bi-Sr-Ca-Cu-O تشمل طورين لهما أهمية كبيرة وهما [51]:

-الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ ذو درجة حرارة حرجة $T_c=110\text{K}$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2232 .

- الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ ذو درجة حرارة حرجة $T_c=85\text{K}$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2212 .

بنية هذه الاطوار تختلف حسب عدد المستويات CuO_2 ، وتتناقص المسافة بين السلاسل Cu-O مع زيادة عدد هذه المستويات الشكل (21-1). المستويات CuO_2 هي مسؤولة عن الناقلية الفائقة ، وتلعب السلاسل Cu-O دور خزان الشحنات التي تزود هذه الأكاسيد بالحاملات الفائقة[52].



الشكل (21-1): البنية البلورية لأطوار العائلة $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}]_{26}$.

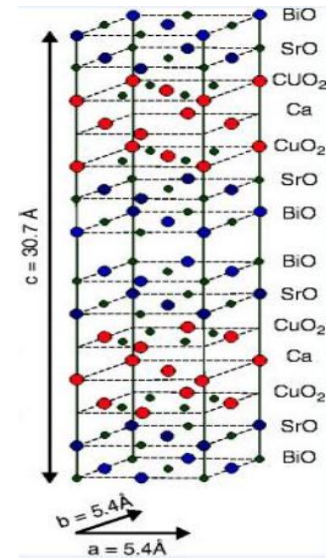
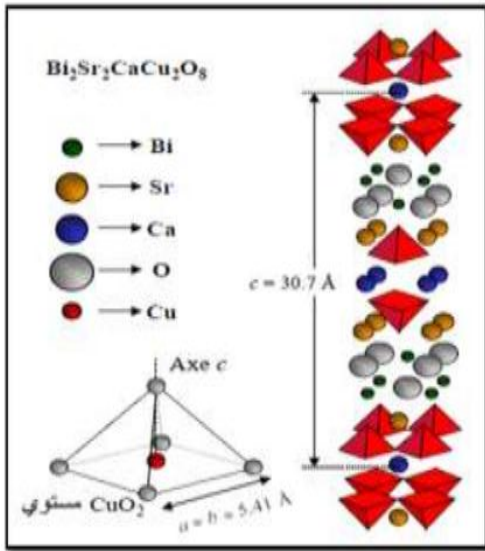
كما يبين الجدول (2-1) التالي النظام البلوري للعائلة $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$.

الجدول (2-1): بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}]_{53}$.

الطور	النظام البلوري	الزمرة الفضائية	ثوابت الشبكة (Å)
Bi-2201	أحادي الميل	'A 1 2/a 1'	a=5,3869(5);b=5,3874(4);c=24,579(3)
Bi-2212	معيني	'A m a a'	a=5,4054;b=5,4016;c=30,7152
Bi-2223	رباعي	'I 4/m mm'	a =b=3,853;c=30,072

3-3-1 البنية البلورية للطور Bi-2212 :

تكون المستويات CuO_2 في الطور Bi-2212 مفصولة بمستويات مكونة من ذرات الكالسيوم Ca التي لا تحتوي على الأوكسجين O، كما تكون المستويات CuO_2 ومستويات Ca محصورة بين مستويات SrO والمحصورة بدورها بين المستويات BiO كما يبينه الشكل (22-1). وتلخص بنية الطور Bi-2212 في الشكل (23-1) [54].

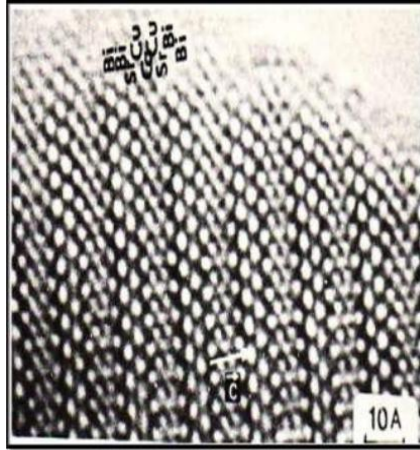


الشكل (23-1): البنية البلورية لذرة Bi-2212 النحاس [55].

الشكل (22-1): توزيع المستويات الذرية في البنية الطور Bi-2212 [54].

تحديد بنية هذه المركبات صعب جدا نظرا لصعوبة فصل الأطوار الثلاثة في نفس العينة بعد عمليات التحضير عموما ، لذلك فإن ظروف التحضير تلعب دورا هاما في الحصول على عينات تحوي طور واحد ، وعليه يتم الاستعانة بعدة تقنيات إضافية لتحديد بنيتها مثل : MET ، HREM ، MEB ، [54، 56، 57].

يظهر الشكل (24-1) البنية الداخلية للطور Bi-2212 المتحصل عليها باستعمال المجهر الإلكتروني عالي الدقة HREM . هذا الأخير يبين موضع التراص الطبقي Sr-Cu-Ca-Cu-Sr بين السلاسل المكونة من ذرات البزموت Bi [58، 59].



الشكل (24-1): الطور Bi-2212 المتحصل عليها باستعمال المجهر الإلكتروني عالي الدقة HREM [58].

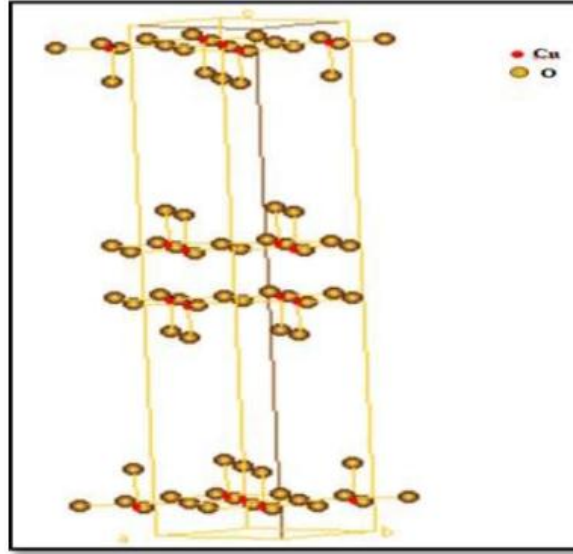
عموما فإن السلاسل المزدوجة Bi-O تحيط دائما بالطبقة ذات الصيغة العامة $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ ، فمثلا في حالة الطور Bi-2212 فإن السلاسل Bi-O تتناوب مع الوحدة $Sr_2CaCu_2O_6$.

يبين (3-1) الجدول إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2212.

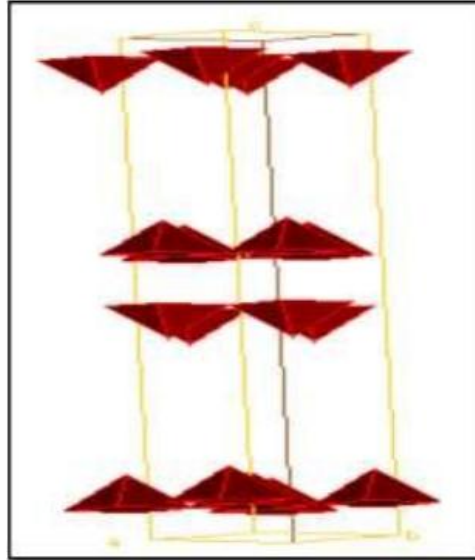
الجدول (3-1): إحداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور Bi-2212 [60].

الذرات	التكافؤ	X	Y	Z
Bi	Bi ³⁺	0.052(3)	0.2745(7)	0.0524(2)
Sr	Sr ²⁺	0.000	0.750	0.3597(4)
Cu	Cu ²⁺	0.5	0.75	0.3033(6)
Ca	Ca ²⁺	0.5	0.25	0.25
O	O ²⁻	0.75	0.000	0.201(5)
O	O ²⁻	0.25	0.5	0.201(5)
O	O ²⁻	0.000	0.25	0.385(2)
O	O ²⁻	0.5	0.27	0.0524

يتكون محيط ذرات النحاس (Cu) من ذرات الأوكسجين (O) كما يبين الشكل (25-1)، وبذلك ستكون فيما بينها خمسيات الوجوه حيث يتواجد النحاس في مركز الوجه القاعدي، و تكون ذرات الأوكسجين بدورها رؤوس خماسي الوجوه الشكل (26-1). تتصل خمسيات الوجوه مع بعضها البعض بالرؤوس (ذرات الأوكسجين)، وبذلك ستكون سلاسل متوازية إذا اسقطناها على المستوي (001) [60].



الشكل (25-1): محيط ذرات النحاس في الخلية الأساسية



الشكل (26-1): خماسيات الوجوه المكونة من ذرات الأكسجين ومركزها ذرة النحاس.

1-3-3-1 خاصية التموج:

تتميز أيضا بنية هذه المركبات بخاصية التموج والموجودة في العديد من المركبات والتي تتميز بأطياف حيود تحتوي على قمم تابعة (satellite) والتي تحتاج لأربعة قرائن لتعريفها خلاف على القمم العادية وهذا راجع لوجود تموج في البنية البلورية بسبب اضطرابات في مواضع بعض الذرات حيث تنزاح وفق شعاع يسمى بشعاع تموج q وهو عبارة عن تركيب لأشعة الفضاء العكسي ويكون عموديا للأشعة الأساسية للفضاء المباشر (a, b, c) كما تبينه العلاقة (14-1) [61] :

$$q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^* \quad (14 - 1)$$

حيث :

α, β, γ : أعداد حقيقية.

a^*, b^*, c^* : الأشعة الأساسية للفضاء المعكوس.

وعليه فإن مواضع القمم ستعرف لهذا النوع من المركبات بالشعاع H (15-1) [62].

حيث :

$$H = ha^* + kb^* + lb^* + mq \quad (15 - 1)$$

h, k, l, m : أعداد صحيحة.

من المعروف أن وجود هذا التموج هو عدم التطابق بين المستويات Bi_2O_2 والوحدة البيروفيسكيتية المكونة من المستويات $SrO-CuO_2-SrO$ ، هذا التموج يؤثر على حاملات الشحنة وعليه ستتأثر درجة الحرارة الحرجة والناقلية الفائقة للمركب. [63]

بينت نتائج أبحاث سابقة أن شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2 Sr_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+4+d}$ له مركبتين في حالة الطور Bi-2201 وفق a^* و c^* في حين أن له مركبة واحدة وفق a^* أو b^* في حالة الطورين Bi-2212 و Bi-2223 وذلك حسب الصيغة الكيميائية لكلاهما. كما مبين في الجدول (4-1) التالي:

الجدول (4-1): شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2 Sr_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+4+d}$.

الشعاع \vec{q}	الطور
$0,2a^*+0,45c^*$	Bi-2201
$0.21 a^*$ أو $0.21 b^*$	Bi-2212
	Bi-2223

4-3-1 أثر التطعيم على البنية فائقة الناقلية :

إن المتفق عليه بشكل عام، أن عملية التطعيم تملك التأثير الأكبر على الخواص فوق الناقلية في مركبات النحاسيات. من الناحية المبدئية، هناك طريقتين من أجل زيادة عدد ناقلات الشحنة بطريقة كيميائية في النحاسيات عن طريق استبدال الذرات المعدنية الموجودة في خزانات الشحنة بواسطة ذرات تمتلك تكافؤ الكتروني أكبر ، و تغيير عدد ذرات الأكسجين [64].

1-4-3-1 العلاقة بين عملية التطعيم p ودرجة الحرارة الحرجة T_c :

في المواد فائقة الناقلية الاعتيادية، تتزايد درجة الحرارة الحرجة T_c مع تزايد تركيز ناقلات الشحنة الكهربائية أي $T_c \propto p$ ، بينما في الكبريات لا تتغير $T_c(p)$ كما في الحالة الاعتيادية ، حيث تكون في معظم الكبريات المطعمة بواسطة الثقوب عبارة عن شكل يشبه شكل الناقوس، ويمكن تقريبه [65] بواسطة العلاقة (16-1) التالية :

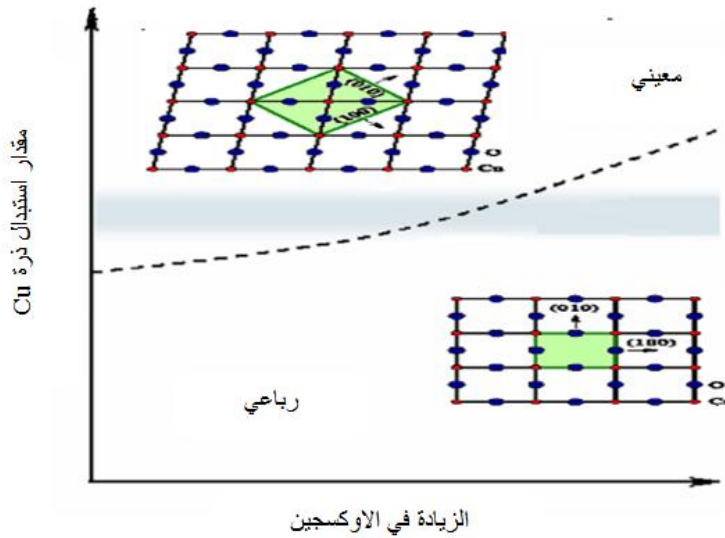
$$T_c(p) \approx T_{c,max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2] \quad (16 - 1)$$

حيث ترمز $T_{c,max}$ إلى درجة الحرارة الحرجة العظمى لمركب معين ، مع العلم أن الناقلية الفائقة تظهر في مجال تطعيم محدد بدقة $0.05 \leq p \leq 0.27$ والتي تختلف بشكل صغير جدا بين مركبات الكبريات المختلفة.

1-3-4-2 تأثير زيادة الأوكسجين ونقصانه في تكوين $\delta + Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$:

تعتمد درجة الحرارة الحرجة (Tc) لمركبات فائقة الناقلية ذات درجات الحرارة العالية على مقدار الأوكسجين في المركب. وكمثال على ذلك فقد أظهرت الدراسات العديدة أن درجة الحرارة الحرجة (Tc) للمركب الفائق التوصيل تعتمد على مقدار الأوكسجين ، كما تعتمد على ترتيب ذرات الأوكسجين في مستويات CuO_2 الأساسي [66]. وفي بعض الحالات يرجع إلى زيادة في نسبة النحاس في المركب [67]،

في الحقيقة أن نقص الأوكسجين (Oxygen Deficiency) وتطعيم الشوائب يؤثران في التركيب البلوري والخواص الكهربائية والاهتزاز الشبكي ، وهذا التأثير يشكل عاملاً مساعداً لفهم ميكانيكية الناقلية الفائقة عالية الدرجة الحرارية (HTSc) [68]. أن المركب الذي تتزايد فيه كميات من الأوكسجين يحصل فيه تحول في النظام البلوري من المعيني القائم Orthorhombic إلى الرباعي Tetragonal كما هو مبين في الشكل (1-27).



الشكل (1-27): الانتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي وفقاً لتركيز الأوكسجين.

للتطعيم تأثير كبير على الخصائص الفيزيائية للنواقل الفائقة وكذلك على البنية البلورية لها فقد بينت الأبحاث أن التطعيم بالترايبات النادرة مثلاً في مركبات $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}RE_xCu_2O_{8+\delta}$ ، تؤثر بشكل واضح على الخواص الفيزيائية والبنوية وخاصة على درجة الحرارة الحرجة التي تنخفض بزيادة تركيز العنصر المطعم [69]، كما أن للتطعيم بعناصر معدنية أيضاً له آثار واضحة عليها .
نلخص في الجدول (1-5) ، أهم التأثيرات التي تطرأ على المركبات فائقة الناقلية للبرموث حسب العنصر المطعم به

الجدول(5-1): أهم الآثار التي يحدثها التطعيم في النواقل الفائقة للبروموث.

الآثار	الصيغة الكيميائية	العنصر المطعم
تغير ثوابت الشبكة بزيادة نسبة التطعيم في مكان Ca فترفع قيمة الثابت a وتنخفض قيمة الثابت c	$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$	Pr
ارتفاع كثافة التيار بزيادة قيمة y	$Bi_{1.6-y}V_yPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_d$	V
انخفاض الحجم فائق الناقلية في العينة بزيادة نسبة الألمنيوم Al	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Al_xO_{10}$	Al
ارتفاع Tc بانخفاض x وتحول الطور من 2223 إلى الطور 2212 عندما x=0,02	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_{10}$	Cd
استقرار الطور 2223 من أجل كميات لا تتجاوز 20% في مكان Bi	$Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_2O_{10}$	Pb
تناقص الثابتين a و b لما x=0-0,3 ثم يزدادان لما x > 0,3 وهو عكس ما يحدث تماما للثابت c	$Bi_2Sr_{2-x}Ba_xCaCu_2O_8$	Ba
تناقص ثوابت الشبكة a, b, c وزيادة في مقدار شعاع التمثوج q	$Bi_2Sr_{2-x}La_xCaCu_2O_8$	La
تخفيض درجة حرارة انصهار المركب	$Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_8F_y$	F
زيادة كثافة التيار الكهربائي لما x=0.1 – 0.2	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Eu_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$	Eu
ارتفاع Tc لما $\delta = 0,15 - 0,18$ ثم تنخفض Tc لما $\delta=0,18 - 0,25$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{7+\delta}$	O

4-1 مراجع الفصل الاول

مراجع أجنبية:

- [1] T. P. Sheahen, Introduction to High-Temperature Superconductivity, Western Technology Incorporated Derwood, Maryland (2002).
- [2] H. K. Onnes, The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. **12**,1 (1911).
- [3] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. **2**,787-788 (1933).
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B6Condensed Matter **64**, 189-193, (1986).
- [6] H. B. G. Casimir, "On Bose-Einstein condensation. Fundamental Problems in Statistical mechanics III", ed E. G. D. Cohen, 188-196 (1968).
- [7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fubutomi, and T. Asano, japan. J. appl.phys. **27** L209 (1988).
- [8] P. Schmtiser, Prog. Part. Nucl. **49**, 155-244 (2002).
- [10] K. Ben Alla, "Etude de système de guidage magnétique à base de supraconducteur HTc" (2012).
- [11] W. D. Callister, "Il s'agit du Hg Ba₂Ca₂Cu₃O₈", Modulo Editeur, 62 (2001).
- [14] J. Rowell, High temperature Superconductivity, Physics Today, **44**,(June 1991).
- [15] A. Bourdillon and N. X. Tan bourdillon, "High Temperature superconductors", Boston: Academic Press, New York (1994).
- [17] J. Duron, "Modélisation de Matériaux supraconducteurs-application à un limiteur de courant", N°3469 (2006).
- [18] M. H. KORICHI et L. GUEDJATI, "Etude modélisation et réalisation d'un système de lévitation à base de supraconducteur", Thèse d'Ingénieur, Université de Biskra (2010).
- [20] E. Guilmeau, Université de CAEN, Basse Normandie (2003).
- [21] R.C. Duckorth, "Contact resistance and normal zone formation In coated Ytterium Barium Copper Oxide Superconductors", University Of Wisconsin-Madison (2001).
- [23] C. Kittel, "Introduction to Solid state Physics", John Wiley & Sons, Inc. (1986).
- [24] P. Christophe, Université Joseph Fourier, Grenoble (2003).

- [25] F. London, H. London, "The Electromagnetic Equations of the Superconductor", Proc. Roy. Soc. London 149 (1935) 71-88.
- [26] M. Tinkaam, "Introduction to superconductivity ", Ed-McGRAW-HILLInc, (1996).
- [27] S. Savard, "Mémoire Maîtrisées-sciences ", Université de Sherbrooke, Canada (2004).
- [28] I. Klutsch, "Modélisation de supraconducteurs et Mesures", "Thèse de doctorat ", Instit Grenoble, 15-17 (2003).
- [29] I. Akhiezer, "Electromagnétisme et ondes électromagnétiques", Ed-Mir . Moscou, 308 (1989).
- [30] C. Simon, "Les supraconducteurs à haute température critique", CRISMATISMRA, France (2000).
- [31] J. D. Doss, "Engineer's guide to high temperature superconductivity", Ed-john Willey .Son. Inc, 50-55 (1989).
- [32] N. Weist-Million, J. Lemoine, E. Solt, "Les matériaux supraconducteurs" (2002).
- [33] J. Bardeen, L.N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [34] F. J. Owens and C. P. Poole, "The New Superconductors", Kluwer Academic publishers. New York (1996).
- [35] B. Yamina, "Modélisation des Phénomènes Electromagnétique et Mécaniques Couplés par la Méthode des Volumes Finis", Univ de Batna (2012).
- [38] J. Bardeen, R. kummel and A. E. Jacobs, L. Tewordt, Phys. Rev, **187**, 556-569 (1969).
- [39] A. Abrickosov, Zh. Eksp. Teor.Fiz. **32** (1957).
- [42] A. Barone and G. Patemo, J. Vacuum Science and Technology, **21**, 1050 (1982).
- [43] John Rohlf and James William, "Modem Physics from A to Z", Wiley (1994).
- [44] D. G. Hinks, H. Claus, and J. D. Jorgensen, Nature **411**, 457- 60 (2001).
- [45] M. Klee, J. W. C. Devries and M. Brand, Physica C, **50**,156-641 (1988).
- [46] W. Chu, J. Bochtold, and Y. Y. Xue, Phys Rev Lett, **60**, 941 (1989).
- [47] M. Yuichi, H. Yikedada, and T. Sakudo, Physica C, **59**, 162-164 (1989)
- [48] S-AL-jobouri and S-Fathi, J. Educ. Sci. **20**, 56-61(1994).
- [49] W. Wong and G. Wood, J. res. Natl. inst. stand. Technol. **104**, 277-288 (1999).
- [50] F. Kazzoula, "Elaboration et caractérisation du composé YBaCuO supraconducteur ", Université de Constantine (1996).

- [51] T. Leventouni and al, "High-Temperature Superconductors", Ed-DGM, **1**, 245 (1991).
- [52] Y. Matsui and al, "Studies of high temperature superconductors". **5**, Ed-Nova-Science (1990).
- [53] Techniques de l'Ingénieur, "Traité d'Électronique", 111-356 (1995).
- [54] E. T. Muromachi and al, Jap. J. Appl. Phys. **27**, L365 (1988).
- [55] J. schlesinger et al, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990).
- [56] X. S. Wu and J. Gao, Physica C. **329**, N°4, 285 (2000).
- [57] S. S. P. Parkin and al, Phys. Rev. Lett. **61**, 750 (1988).
- [58] R. M. Hazen and al, Phys. Rev. Lett. **60**, 1657 (1988).
- [59] H. W. Zandbergen and al, Nature. **332**, 620 (1988).
- [60] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and J. Chenavas, "Studies of high Temperature superconductors" (1991).
- [61] A. V. Mironov, A. M. Abakumov and E. V. Antipov, Rigaku Journal. **19** N°2, and **20** N°1, 23-35 (2003).
- [62] B.Z, M. Zhang, R.Y. Wang, Y.L. Jiang, H. Wang, Y. Qi, Journal of Alloys and Compounds. **650**, 430-435 (2015).
- [63] S. Zhou, H. Wang, Y. Wang, Z. Fei, B. sun and Y. Qi, J Supercond Nov Magn. **27**, 383-388 (2014).
- [65] M. R. Presland et al, Physica C. **176**, 95 (1991).
- [66] H. F. Poulsen, N. H. Andersend, H. Bohrt, and O. G. Mouritsen, Lett.to Naturen. **349**, 594 (1991).
- [67] AL dahash-K, "Study of sintering temperature on (Y Ba₂Cu₃O₇-)High superconductors", Baghdad University, Baghdad, 106 (1997).
- [68] M. R. Kumari, P. S. Kumar, and C. Subranmanian, Crystal. Res. Technol. **37** N° 11, 1172 (2002).
- [69] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. Van Tandeloo, Physica C. **168**, 426 (1990).

المراجع العربية:

- [4] د. أ. صدقي، "نبذة عن المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها"، محاضرة، القاهرة.
- [9] أ. د. م. أمين سليمان، أ. د. أ. فؤاد باشا، أ. د. ش. أ. خيرى، "فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، (2005).
- [13] م. حسن مالك، م. قاسم حسين، "دراسة التوصيلية الكهربائية الفائقة في المواد والتطبيقات"، مذكرة البكالوريوس في الفيزياء، جامعة القادسية، العراق، (2017).
- [16] الشاذلي، عبد الفتاح، "فيزياء الجوامد"، الدار العربية لمنشر والتوزيع، (2002).
- [19] ف. أحمد كاظم، ف. ماجد حاتم، "دراسة مقارنة لتأثير زمن التليد في درجة الحرارة الحرجة في المركبين Bi_{1.7}PbO₃ و Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀"، مذكرة البكالوريوس في الفيزياء، جامعة القادسية، العراق، (2018).

- [22] م. علي كاظم بدر، ح. خزعل عبد علي، "مواد فائقة التوصيل الكهربائي"، بكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، العراق، (2016).
- [36] د. ن. صالح الزايد، مجلة علم المواد، العدد 27، ص 41-44، (نوفمبر 1998).
- [37] إ. حسين، "دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد"، أطروحة دكتوراه في علوم الفيزياء، ورقة، الجزائر، (2017).
- [64] ع. بوديار، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد في Etude des Propriétés remarquables des oxydes"، أطروحة دكتوراه علوم، جامعة باجي مختار عنابة، الجزائر، (2014).

المواقع الإلكترونية:

- [40] <http://www.phys-sa.com/showthread.php>
- [41] <http://mazinalshamery.--#1042# وصلة ممنوعة /t2510-topic.-->

الفصل الثاني

طرق التحضير وتشخيص
العينات

1-2 مقدمة:

تعد المواد فائقة الناقلية المعتمدة على قاعدة البزموت $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ موضوعا شيقا للدراسة. إذ يعتمد تحضير وتشخيص عينات معينة على نوعية المركب والخاصية الفيزيائية التي تتمتع بها والمراد إظهارها. يتضمن هذا الفصل شرح دقيق للتقنيات المعتمدة في تحضير العينات للطور Bi-2212 المنتمي للعائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O. مع وصف تفصيلي لجميع الأجهزة المستخدمة في تشخيصها.

2-2 طرق تحضير العينات:

لتحضير عينات فائقة الناقلية هناك العديد من الطرق، والتي تنتمي لأحد المسارين:

2-1-2-2-1- المسار الجاف:

يعتمد هذا المسار على طريقة التفاعل الصلب في أملاح العناصر الأساسية للعينة، أهمها: طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT)، طريقة النمو من خلال الانصهار الجزئي وطريقة التفاعل الصلب.

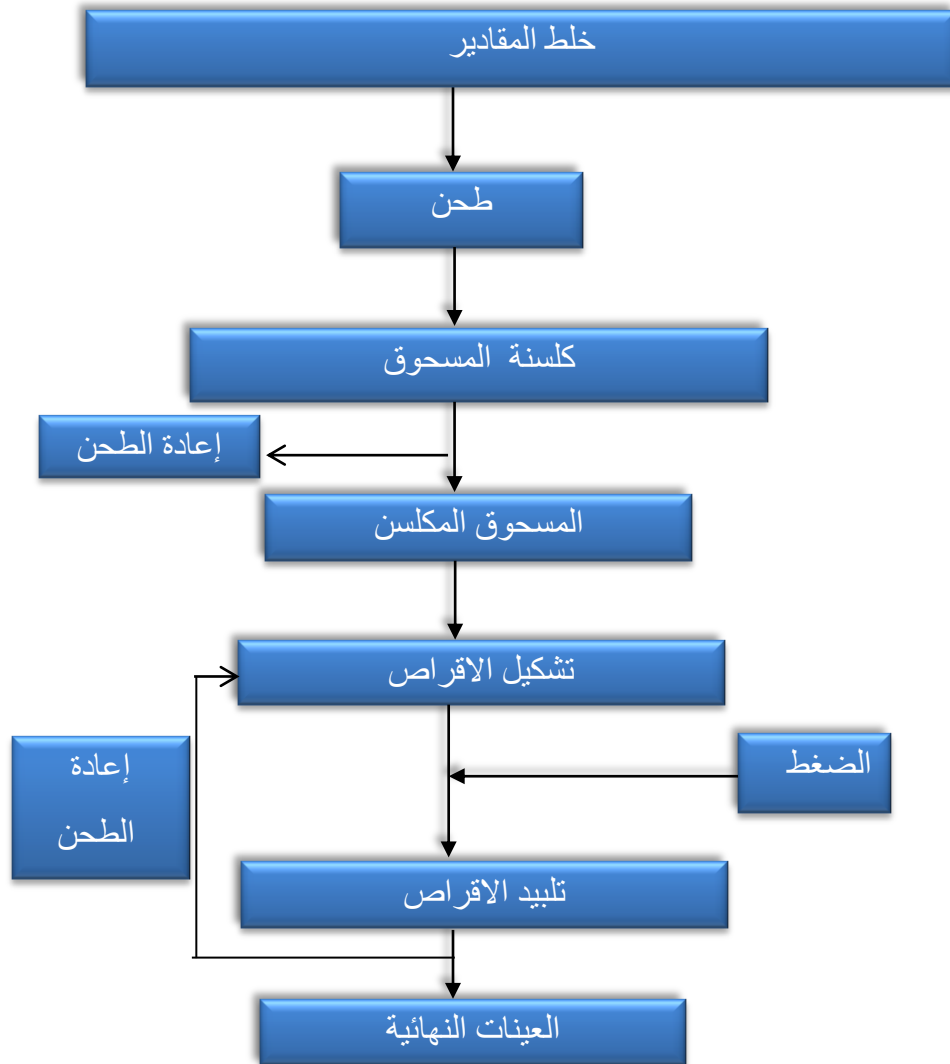
2-1-2-2-1-1- طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT):

يتم خلالها تعبئة أنبوب من الفضة (Ag) بواسطة خليط من المساحيق الأولية لأكاسيد العناصر المكونة لمركب العينة، ثم تتبع بثلاثة مراحل أخرى وهي: المعالجة الحرارية، تليها الضغط ثم مرحلة الطرق (Lamination). من شروط هذه الطريقة أنه يجب خلط كميات مضبوطة ومحسوبة من الأكاسيد الأولية لعدم إمكانية تغييرها بعد عملية التعبئة [1].

2-1-2-2-2- طريقة النمو من خلال الانصهار الجزئي:

تستخدم هذه الطريقة للحصول على عينات ذات حبيبات مجهرية موجهة، والذي سيحسن خصائص نقل التيار الكهربائي أي رفع كثافة التيار المار في العينة. من بين الباحثين الذين استعملوا هذه الطريقة هو T.Hasebe et al [2] حيث تمكنوا من متابعة عملية نمو العينات انطلاقا من الانصهار باستخدام كاميرا خاصة ركبت داخل الفرن المستعمل (in situ). تسمح هذه الطريقة بالحصول على عينات ذات بنية مجهرية موجهة.

3-1-2-2 طريقة تفاعل في الحالة الصلبة :
 يلخص الشكل (1-2) مراحل طريقة التفاعل في الحالة الصلبة.



الشكل(1-2): مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة[3].

2-2-2 المسار الرطب:

يسمح بتشكيل مسحوق أكثر تجانسا مع حبيبات جد دقيقة، يعتمد مبدؤها على التحلل، الترسيب ثم التجفيف. ومن أهم هذه الطرق: طريقة محلول - هلام بمختلف أصنافها.

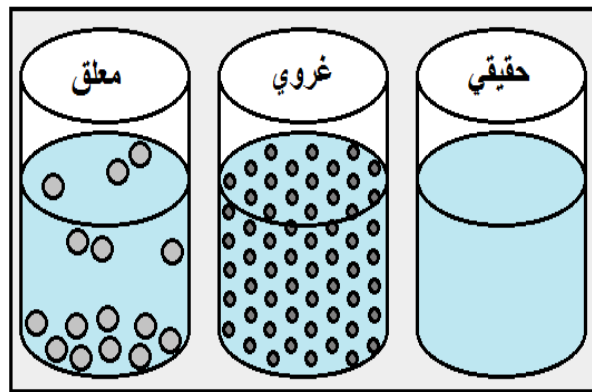
1-2-2-2 تقنية محلول- هلام:

اكتشفت هذه التقنية قديماً من حوالي 200 سنة، ولكن بدأ العمل بها في ستينيات القرن الماضي. تعتبر هذه التقنية موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية، ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها لبني زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، ومن وجهة نظر تيرموديناميكية يمكن تعريفها على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول).

يمكن بهذه الطريقة الحصول على مواد معينة بخواص متجانسة ومطلوبة تطبيقياً [4].

1-1-2-2-2 أنواع المحاليل بحسب أبعاد المواد المنحلة فيها:

- المحلول الحقيقي: Real Solution غالباً ما تكون أبعاد المادة المنحلة من أبعاد الجزيئات صغيرة الحجم، مثل الحموض والأسس البسيطة ذوات الوزن الجزيئي المنخفض [4].
- المحلول المعلق: Suspension Solution أبعاد الجسيمات أكبر من 1000 أنجستروم، مثل محلول الأملاح غير المنحلة في الماء [4].
- المحلول الغروي: Colloidal Solution تكون المادة المنحلة عبارة عن جزيئات ضخمة أبعادها ما بين 10-1000 أنجستروم، مثل البوليمرات الحيوية والصناعية، بعض أملاح الحموض اللاعضوية، من ميزات هذا المحلول بعثرته للضوء المرئي، واسمه المتعارف عليه Sol، و هو ما يهم دراسته في تقنية محلول-هلام [4]. كما هو مبين في الشكل (2-1)



الشكل (2-2): أنواع المحاليل.

2-2-2-2 مبدأ تقنية محلول- هلام :

هي إحدى تقنيات إنتاج المواد السيراميك المتقدمة. حيث يتم في هذه العملية تحويل محلول من المركبات المعدنية أو معلق من الجزيئات الدقيقة جداً في سائل (محلول) إلى كتلة لزجة جداً (هلام). ففي حال استخدام المحلول فإن مادة الهلام الناتجة ستتألف من جزيئات غروانية بالإمكان تحديدها والتي تم ربطها ببعضها البعض عبر القوى السطحية لتشكل فيما بينها شبكة [4].

3-2-2-2 التفاعلات الرئيسية في اصطناع محلول – هلام :**1-3-2-2-2 مرحلة الحلمة Hydrolysis :**

الحلمة هي تفكك المادة البادئة (ألكوكسيدات وكوريدات المعادن) لقسمين، بتفاعلها مع جزيئة الماء، ويعود ذلك لخاصية التفكك الذاتي للماء.

تستخدم الحموض والقلويات القوية كمحفزات في هذه المرحلة، كونها تعتمد على pH الوسط، إذ تؤثر الحموض والقلويات القوية على سرعة التفاعل بشكل كبير، فكلما زاد تركيز الحافز زادت سرعة الحلمة.

2-3-2-2-2 مرحلة التكاثف Condensation :

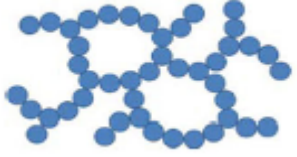
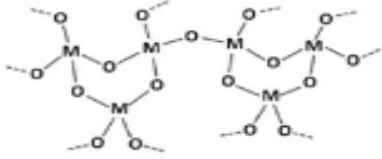
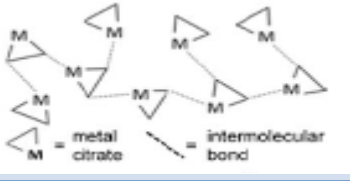
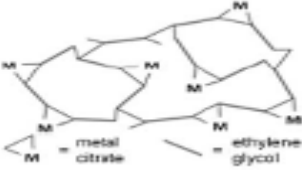
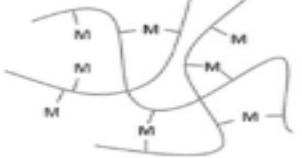
يحدث في هذه المرحلة تكاثف (ارتباط) الجزيئات الناتجة عن الحلمة مع بعضها لتشكيل جسيمات، من ثم تتكثف الجسيمات على بعضها، وارتباط الجسيمات لتشكيل شبكات مستمرة، بحيث تمتد الشبكات لتشكيل بنية هلامية.

3-3-2-2-2 التجفيف:

تعتمد هذه المرحلة على إزالة المذيب عن الناتج، ومن هذه المرحلة يمكن تحديد بنية الناتج المراد، فيمكن أن يكون على شكل مادة مسامية منخفضة الكثافة، أو فيلم رقيق على سطح معين، أو ليف يتم سحبه بعد التجفيف كما هو الحال عند الغزل التقليدي للألياف.

4-2-2-2 انواع طريقة محلول - هلام :

الجدول (1-2): تصنيف الهلام حسب طريقة محلول- هلام المستعملة. [5].

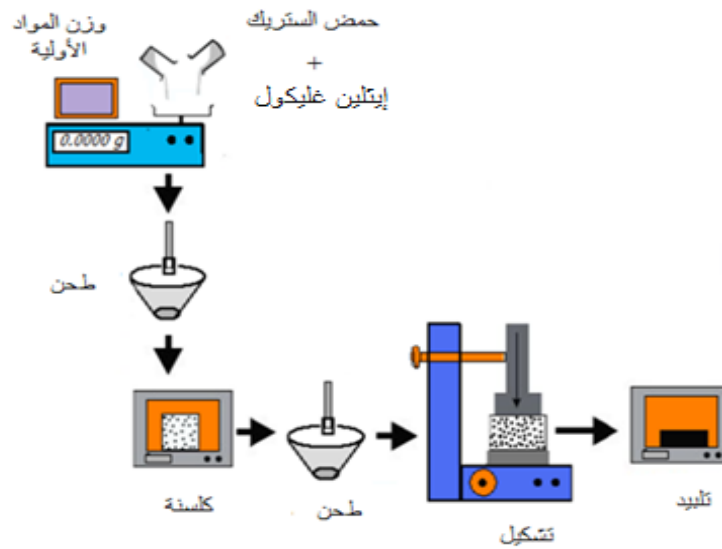
شكل الهلام	المصدر	الرابطة	أنواع الهلام
	أكسيد المعادن أو محاليل هيدروكسيلية	الجزئيات متصلة بواسطة رابطة فاندرفالس أو الرابطة الهيدروجينية	غرواني
	التحلل الحراري وتكثيف الكسيدات المعادن	البوليمرات غير العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	البوليميرات اكسانو معدنية
	محاليل مركزة للمعادن المعقدة	ترابط ضعيف للمعادن المعقدة	المعادن المعقدة
	البوليسترية	البوليميرات العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	بوليمر معقد I طريقة بيتشيني
	محاليل الأملاح المعدنية	البوليمرات العضوية متصلة فيما بينها بروابط جزيئية	بوليمر معقد II

إن طريقة تحضير المادة السيراميكية فائقة الناقلية تعتمد على:

- 1- شكل الموصل الفائق المرغوب تحضيره مثل (قرص، غشاء رقيق، شريط، سلك).
 - 2- كفاءة الموصل المراد تحضيره من حيث درجة الحرارة TC، المقاومة، التيار الحرج وقوة التماسك الشكل البلوري.
 - 3- نقاوة المادة الأساسية المكونة للمركب [6].
- وهناك العديد من الطرق المستخدمة في تحضير النماذج حيث يعتمد البحث الحالي على استخدام تقنية محلل - هلام (Sol-Gel) وتحديدًا طريقة Pechini.

2-2-2-1 طريقة بيتشيني Pechini :

وهي عبارة عن عملية لتحضير المواد على أساس تفاعلين (التحلل و التكتيف). وهي أحد فروع طريقة محلول – هلام كونها تتبع نفس الخطوات الرئيسية. تعتمد هذه العملية على قدرة بعض أحماض ألفا الهيدروكربوكسيلية، بما في ذلك حمض الستريك، على تكوين مخالب مع أيونات معدنية (الأجزاء COOH). يتم تسخين المحاليل التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة في وجود عامل مساعد على البلمرة، مثل الإيثيلين غليكول و التي تؤدي إلى تكون مادة هلامية عن طريق البلمرة [7، 8]. هذه الطريقة التي تربط أيونات المعادن بسلاسل البوليمر، تضمن تجانساً جيداً لهذه الأيونات في الخليط. عند الإنحلال عن طريق تسخين المذيب، يتم تشكيل هلام متصلب يحتوي على الأيونات الموزعة بشكل متجانس. عندما تكلس في الهواء ، تتفاعل الكاتيونات مع بعضها وتشكل أكاسيد ذات تركيبة معقدة، وبالتالي فإن الخطوتين الرئيسيتين هما الذوبان الجيد للكاتيونات والتحكم الجيد في ظروف الكلسنة للقضاء على جميع المخلفات العضوية. في النهاية يتم دمج المسحوق الناتج عن طريق التليد في الفرن. كما هو مبين في الشكل (3-1) [9، 10].



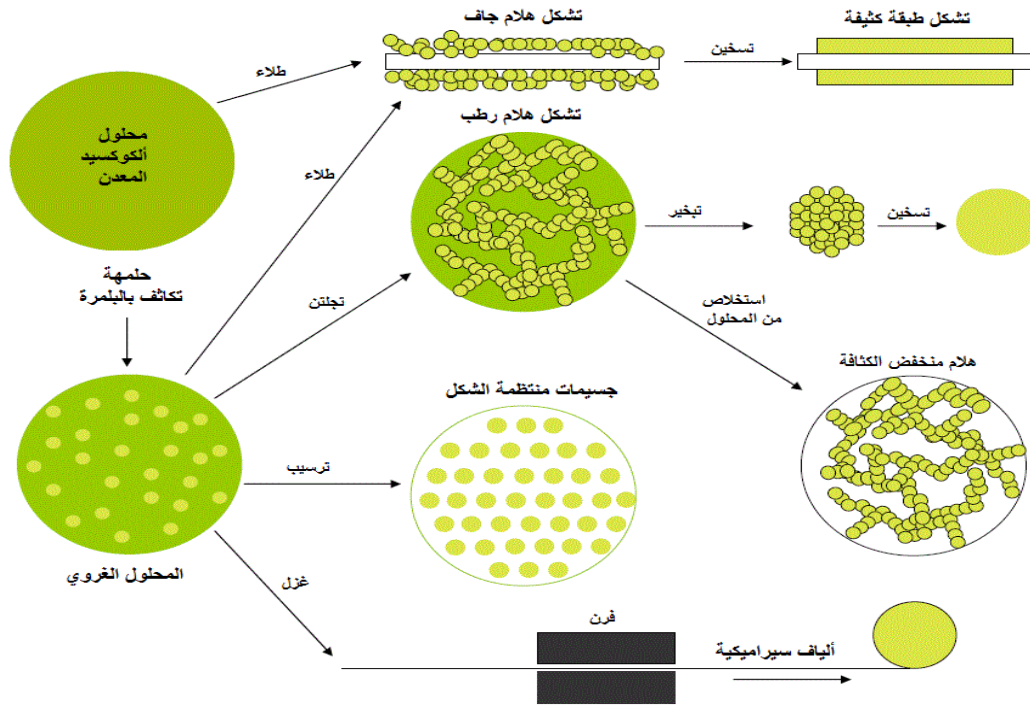
الشكل (3-2): الخطوات الأساسية لتشكيل سراميك بطريقة بيتشيني.

2-2-2-5 تطبيقات تقنية محلول - هلام:

نالت تقنية محلول – هلام اهتماماً معتبراً في مجال الأبحاث؛ فالعملية التي تركز على تكوين مركب هلامي بواسطة المواد المعقدة لها طيف واسع من التطبيقات الصناعية. حيث يعتبر هذا النوع من الاصطناع مرغوباً جداً على المستوى الصناعي، كونه منخفض التكلفة مقارنة بطرق الاصطناع الحراري، ويمكن التحكم بالتركيب الكيميائي للنواتج، بالإضافة للنقاوة العالية للنواتج.

يعتبر اصطناع هلام السليكا Silica-gel المثال الأشهر، من أحد أهم تطبيقاته استخدامه في الطور الساكن لأعمدة أجهزة الكروماتوغرافيا، حيث يتنوع الهلام بأشكال كثيرة وذلك بحسب طبيعة الزمرة العضوية المرتبطة بذرة السيليسيوم.

كذلك تشكيل المواد (عادة سيراميك وزجاجية) عند درجات حرارة منخفضة بينى مسامية، ألياف رقيقة، مساحيق كثيفة، وتشكيل الألياف الزجاجية البصرية [4]. يبين الشكل (4-1) بعض تطبيقات تقنية محلول – هلام.



الشكل (2-4): تطبيقات محلول - هلام [4].

2-3 تقنيات تشخيص العينات:

تستعمل طرق التحليل الفيزيائية التجريبية بغية دراسة المواد وتحليلها، حيث يتم إثارة المواد المدروسة بواسطة منابع خاصة (عموما حزم من الجسيمات المشحونة كالإلكترونات، الأشعة الكهرومغناطيسية، الأشعة تحت حمراء أو الأشعة X) ويتم دراسة نتائج استجابة المواد لها. حيث تم تشخيص عينات هذه الدراسة باستخدام عدة تقنيات وهي:

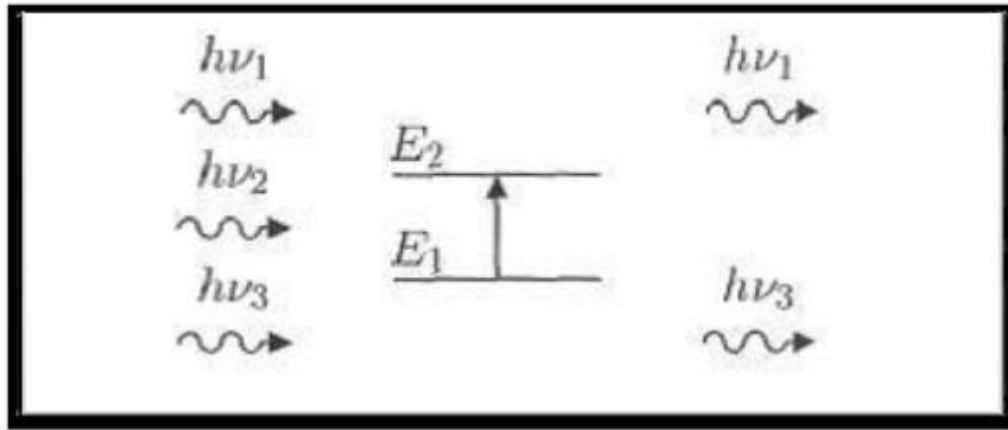
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT IR).
- انعراج الأشعة السينية (DRX).
- المجهر الإلكتروني الماسح (M.E.B).
- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

2-3-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد، فهي تمكن من التعرف على بنية المادة المدروسة من دون التأثير على خصائصها، تعتمد على دراسة الأطياف الممتصة من طرف العينة، حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى (650-4000 cm^{-1})، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [11].

2-3-1-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

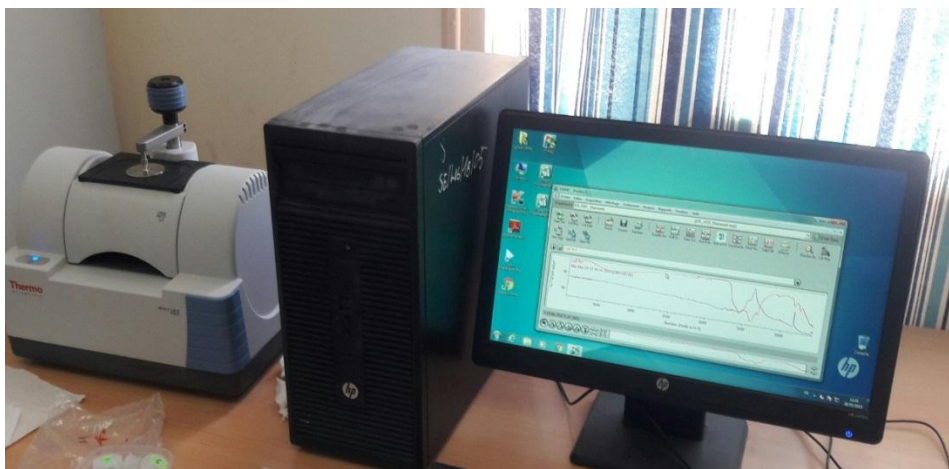
تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيه، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) و تحول طاقتها إلى طاقة اهتزاز والشكل (2-5) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [11]



الشكل (2-5): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [12].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\nu_2$) مساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم إنبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بم أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء [11]

في هذا العمل تم تسجيل طيف الانعراج (FTIR) بواسطة جهاز (Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5). والموضح في الشكل (2-6).



الشكل (2-6): صورة جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه.

2-3-2 انعراج الأشعة السينية في البلورات:

من المعلوم أنه لرؤية الأشياء المحيطة بنا بالعين المجردة نحتاج إلى الضوء المرئي، وإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب الذرات في المادة، أو الأيونات والجزيئات في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، عموماً المادة في معظم حالاتها عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية؛ وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات بينية تدعى بالمسافات بين المستويات الشبكية d_{hkl} حيث (hkl) قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [13]، [14].

1-2-3-2 قانون براغ :

تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها، على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ، حيث في عام 1913م تمكن وليام لورانس براغ من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، و الذي يمكن من خلالها تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات البلورية ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء، الشكل (2-7) ويمكن التعبير عليه بالعلاقة (2-1) التالية [15] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.2)$$

حيث:

d : التباعد بين المستويات البلورية $(h k l)$

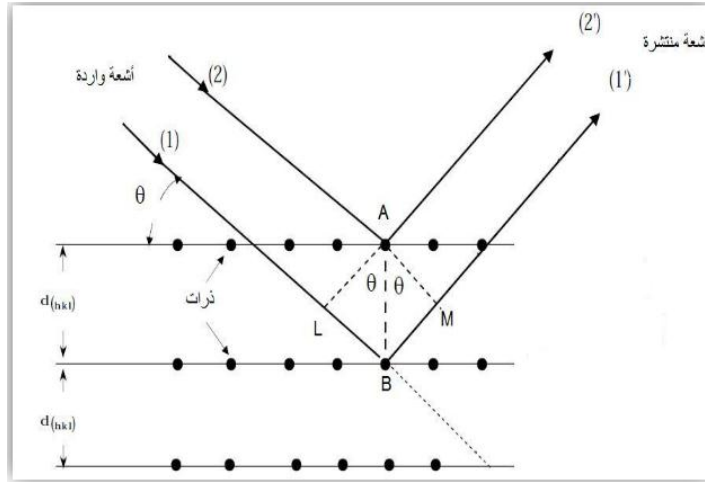
θ : الزاوية بين الأشعاع الوارد والمستوي $(h k l)$

λ : طول موجة الأشعاع السيني المستعمل

n : رتبة الانعراج 1، 2، 3.....

إن قانون براغ لا يعطي تفسيراً لحدوث الحيود بانعكاس الموجات من سطح البلورة و من الواضح أن الحيود يحدث نتيجة التغير الطوري في الشبكة الفراغية كما أن تكوين القاعدة الأساسية للبلورة من الذرات هو المسؤول عن تحديد شدة الحزمة المنعكسة من المستويات البلورية المتوازية فكلما كانت المستويات غنية بالذرات كلما كانت الشدة للحزمة المنعكسة عالية لهذا لا بد أن يكون التصادم المرن بين الفوتونات للأشعة و ذرات البلورة هو الذي يؤدي إلى استطارة وعكس الحزمة الإشعاعية ليحدث الحيود.

العلاقة السابقة تعني أن كل عائلة مستويات تحقق المساواة ستظهر لها قمة في طيف الأشعة المنعرجة من العينة المبينة في الشكل (2-7)



الشكل (2-7): رسم تخطيطي يوضح طريقة استنتاج قانون براغ [16].

بالنسبة للعينات المدروسة فقد تم استخدام جهاز الانعراج من نوع النوع MANUFACTORY PROTO (المتواجد في جامعة الوادي) كما هو موضح في الشكل (2-8) وتحت الظروف التالية:

- 1- تصدر الأشعة السينية الواردة من أنبوب مهبطه من النحاس ويعمل تحت جهد قدره 40 KV و 20 mA.
- 2- طول موجة الإشعاع المستعمل هو: $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$
- 3- مجال تغير الزاوية 2θ هو $[10^\circ - 62^\circ]$ بخطوة $0,02^\circ$.
- 5- لتحديد الأطوار الموجودة في العينة تمت مقارنة قمم طيف الانعراج مع قاعدة البيانات الموجودة في برنامج High score plus [17].



الشكل (2-8): صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل في دراسة العينات.

2-2-3-2 حساب الحجم البلوري وثابت الشبكة البلورية :

وذلك باستخدام معادلة شيرر Scherrer Equation (2-2) [17].

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} (2 - 2)$$

باعتبار أن :

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$.

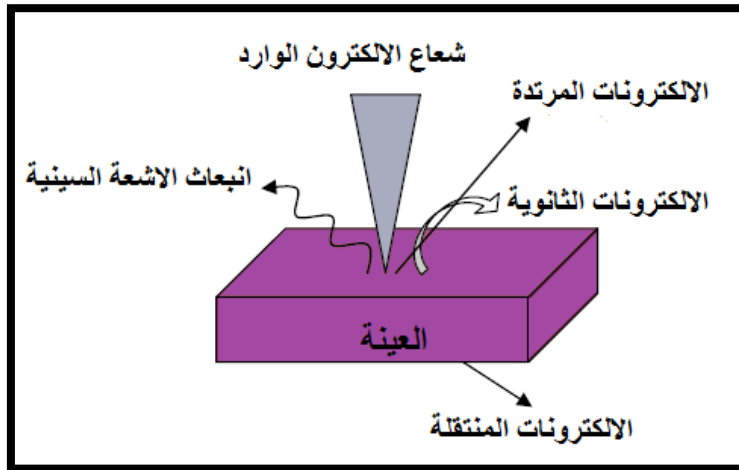
k: معامل شيرر $k=0.94$.

θ_B : زاوية الانعراج وتقدر بالدرجة .

B: عرض الطيف في المنتصف (full width half maximum) للقمم الموافقة للمستويات البلورية في البلورات المتشكلة في البودرة.

2-3-3-2 المجهر الإلكتروني الماسح (M.E.B):

للتعرف على البنية المرفولوجية للعينات تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح، تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، ومن ثم تجمع الإشارات المنعكسة و الصادرة من العينة باستخدام الكواشف المختلفة، و من بين أهم نتائج تفاعل الإشعاع الإلكتروني مع المادة هو إنتاج الإلكترونات الثانوية بحيث الإشارة الملتقطة من طرف الكاشف تمكن من رسم صورة لسطح العينة على شاشة مرفقة كما يوضحه الشكل (2-9)، هذه الصور يمكن أن تصل دقتها إلى بعض العشرات من النانومتر.



الشكل (2-9): تفاعل الإشعاع الإلكتروني و المادة [18].

تستعمل هذه التقنية لأنها سريعة وليست لها اثار سلبية على العينة ، وهي فعالة عندما يكون سطح العينة ناقلا، وفي الحالات الأخرى التي يكون فيها السطح غير ناقلا يتوجب تغطيته بغشاء رقيق من مادة ناقلة كالذهب مثلا سمكها في حدود 30nm تقريبا [19].

من أجل الحصول على صورة طبوغرافية والمجهرية للعينات بعد مرحلة التلييد تم استخدام المجهر الإلكتروني الذي يسمح بمسح كامل سطح العينات المدروسة ، والميزة الرئيسية لهذا المجهر هي إمكانية التحليل النوعي والكمي باستخدام تشتت الطاقة X، كما يظهر صورة لتوزيع العناصر الكيميائية المكوّنة لها. جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الذي استعمل لتشخيص العينات المدروسة هو من نوع TESCAN (والمتواجد بجامعة بسكرة) والمزود أيضا بتقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) و الموضح في الشكل(10-2) والذي يعمل بالشروط التالية:

- جهد التسارع يتراوح بين 25 KV و 30 KV .
- تكبير الصورة 5000 مرة.



الشكل(10-2): صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل .

4-2 مراجع الفصل الثاني المراجع الأجنبية

- [1] H. W. Zandbergen and al, Nature. **332**, 620 (1988) .
- [2] Jacky Ruste, "La Microscopie Electronique à Balayage", GN-MEBA-EDP Sciences (2008).
- [5] N. Boussouf, M-F. Mosbah, F. Bouaicha, F. Benmaamar and A. Amira, Journal of Physics. Conference, series **97**, 012262 (2008).
- [7] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens and A. Rousset, Solid State Sci. **4**, 125 (2002).
- [8] N. Prasad, L. Hardel, E. Duguet and D. Bahadur, J. Magn. Magn. Mater. **321** 1490 (2009).
- [9] W. Tang, W. Lu, X. Luo, B. Wang, X. Zhu, W. Song, Z. Yang and Y. Sun, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 23 (2010).
- [10] F. Ayadi , F. Saadaoui , W. Cheikhrouhou-Koubaa , M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, L. Sicard , S. Ammar, IOPconf.ser: Mater.sci.eng. **28** 012054 (2012).
- [15] Kittel," Introduction to Solid State Physics " , **8th Ed** (2005).
- [16] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des pho-phates mixtes des métaux à valences II, III et V", Université Mentouri Constantine (2010).
- [17] A-Speakman, "Estimating crystallite size using XRD", Center for Materials Science and Engineering (2012).
- [18] N. Menguy, "Microscopie électronique", Univ Paris 7 Diderot (2013).
- [19] V. J. Styve, J. Geny, J. K. Meen and D. Elthon, Preprint of HTcSU, published in MRS (1999).

المراجع العربية

- [3] م. زاوش، ف. صياد، "تحضير وتشخيص الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ المطعم بالباريوم"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي، الجزائر، 2018.
- [6] حسين علي محمد، د. صباح جلال فتحي، دراسة تأثير نسبة الاوكسجين على تالدين المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (2212) الفائق التوصيل، مقال علمي أكاديمي، الرقم التسلسلي 26166801 199920849، حجم 4، ص 35-47، 2009.
- [11] س. بن عمر، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، الجزائر، 2016.

- [12] ع، ردينة صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2001.
- [13] س. تامة، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على مسحوق $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخصر بالوادي، الجزائر، (2013).
- [14] ع. الهزاري، "الحلة الصلبة الفصل الرابع"، السعودية.

المواقع الإلكترونية

- [4] <https://arabian-chemistry.com/sol-gel-process/>.2014

الجزء العظمي

الفصل الثالث

العمل التجريبي ومناقشة
النتائج

3-1 مقدمة

تضمن هذا الفصل شرح خطوات ومراحل الدراسة التجريبية المختلفة بدءاً من تحضير العينات بتقنية محلول - هلام، وانتهاءً بتشخيصها حيث تم عرض شامل للنتائج التجريبية المحصل عليها، مقرونة بمناقشتها والتي تتمثل في أطياف الأشعة تحت الحمراء، أطياف انعراج الأشعة السينية، صور البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح و نتائج التحليل بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية.

3-2 العمل التجريبي

3-2-1 تحضير العينات:

يتطلب تحضير عينات فائقة الناقلية دقة كبيرة في مراحل التحضير المختلفة كلها ابتداءً من مرحلة تحديد أوزان العناصر الكيميائية وخطها وما يتبع ذلك من عمليات أخرى. ولغرض تحضير العينات تم استخدام مقادير ثابتة وحسب الأوزان الذرية للمركبات للحصول على الصيغة الكيميائية

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. بحيث تم وزن كتل مناسبة للأكاسيد والكربونات الابتدائية ذات النقاوة العالية وهي: CuO , CaCO_3 , Sm_2O_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 بميزان حساس من نوع KERN_{Ew} دقته $0,001\text{mg}$ كما في شكل (3-1) وبنسب مولية $\text{Bi}/\text{Sm}/\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Cu} = 2-x/x/2/1/2$ ، ويتم إضافة عنصر السماريوم بنسبة x حيث $x=0,1$ ، $x=0,2$ ، $x=0,25$. في مواضع البزموت.



الشكل (3-1): الميزان الإلكتروني والأكاسيد والكربونات الأولية المكونة للخليط.

وقد تم تحضير 4 عينات للمركب مبينة في الجدول التالي:

الجدول (3-1): تعريف العينات

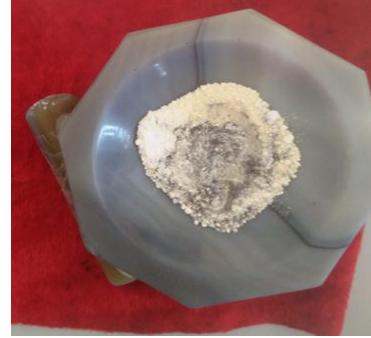
الرمز	الصيغة الكيميائية للعيينة	نسبة التطعيم x بالسمايوم
P1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,0
P2	$\text{Bi}_{1,90}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,1
P3	$\text{Bi}_{1,80}\text{Sm}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,2
P4	$\text{Bi}_{1,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,25

3-2-1-1 السحق:

تم مزج الكتل الموزونة لكل عينة ثم توضع في هاون من الأغات (Mortier en Agate). كما هو مبين في الشكل (3-2) يستمر الطحن لمدة نصف ساعة تقريبا يتم خلالها إضافة مادة الاسيتون لزيادة التجانس و تفادي تساقط اجزاء العينة أثناء عملية الطحن ولضمان افضل حالة مزج حتى الحصول على مسحوق متجانس لونة رمادي كما هو مبين في الشكل (3-3).



الشكل (3-3): المنتج الأولي المتجانس بعد عملية المزج و السحق.



الشكل (3-2): مزج الكتل الموزونة في هاون من الأغات.

3-2-1-2 الانحلال:

بعد عملية السحق يتم إذابة المنتج الأولي داخل بيشر وذلك بإضافة كمية من حمض النتريك HNO_3 تركيزه 63 % بحجم (40-50ml). ثم يوضع فوق جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة $^{\circ}C$ 70 وسرعة في حدود 300 tr/min لمدة 24 h، ليضاف بعدها كتلة من الستريك $H_3(C_6H_5O_7) \cdot H_2O$ وحجم من جلايكول الاثيلين $(CH_2OH)_2$ حيث تحقق النسبة $m_{AC} / m_{EG} = 1/4$. إلى غاية الحصول على الإنحلال التام لجميع الأملاح فنحصل على محلول شفاف لونه أزرق فاتح كما في الشكل (3-4). ونراقب قيمة ال PH بإستعمال جهاز قياس PH metre إلى أن نحصل على قيمة محصورة بين 6 و 7.



الشكل (3-4): المحلول الناتج بعد عملية الإنحلال .

3-1-2-3 التهليم:

من أجل تسريع مرحلة التهليم نضيف بعض قطرات الأمونياك قطرة فقطرة عندها يبدأ تشكل الهلام كما موضح في الشكل (5-3).



الشكل(5-3): لحظة تشكل الهلام.

3-1-2-4 الإحتراق والتجفيف:

بعد مرحلة تشكل الهلام تتم زيادة درجة الحرارة 10°C كل 5min حتى يحترق و يتصلب. ثم نواصل في زيادة درجة الحرارة إلى 350°C مباشرة لحرق الهلام والحصول على مسحوق لونه بني غامق والذي يتم تجفيفه بعد ذلك في الفرن لمدة ساعتين ودرجة حرارة 250°C ، ليتم بعدها طحنه جيدا للحصول على المنتج الابتدائي والذي يتبع بدوره بالمعالجات الحرارية: الكلسنة والتليبد.



(ت)



(ب)



(أ)

الشكل(6-1): مراحل إحتراق المنتج الأولي: (أ): بداية الإحتراق، (ب): خلال الإحتراق، (ت): المنتج بعد الإحتراق.

3-2-1-5 الكلسنة:

وهي معالجة حرارية الهدف منها أساسا هو نزع عنصر الكربون من المنتج الأولي الناتج من مزج المركبات الأولية وذلك بتبخير غاز CO_2 خلالها، يوضع المنتج الأولي داخل حاويات من الألومين Al_2O_3 ليعالج حراريا عدة ساعات (من 10 إلى 20 ساعة) [1]. بالنسبة لعيناتنا تمت عملية الكلسنة في درجة حرارة $800^{\circ}C$ لمدة 12 ساعة في فرن كهربائي حراري NABERTHERM قابل للبرمجة من نوع KANTHALAPM الشكل (3-7) فنحصل في الأخير على مسحوق أسود اللون كما في الشكل (3-8).



الشكل (3-8): المنتج المتحصل عليه بعد مرحلة الكلسنة.



الشكل (3-7): وضعية المساحيق في الفرن تحضيراً لبدء معالجة الكلسنة.

3-2-1-6 التشكيل:

يتم كبس كميات متماثلة من المنتج الأولي وتشكيلها على هيئة أقراص انطلاقاً من العينات المكلسنة باستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي من نوع SPECAC. تحت ضغط قدره $4\text{Tonnes}/\text{cm}^2$ أحسن قيمة للضغط تفادياً لحصول تشققات بالعينات. ولمدة 10 دقائق. هذه العملية تمكن من الحصول على أقراص قطرها 13mm وبسمك يتراوح بين (1-3mm) وذلك حسب كمية المنتج الموضوع في القالب كما يبينه الشكل (3-9).



(ب)



(أ)

الشكل (3-9): (أ) القرص في شكله النهائي ، (ب) آلة الضغط الهيدروستاتيكي.

يوضع بعدها القرص في الفرن مرة أخرى حتى تتم عملية التلييد وهي اخر مرحلة من مراحل تقنية محلول - هلام.

3-2-1-7 التلييد:

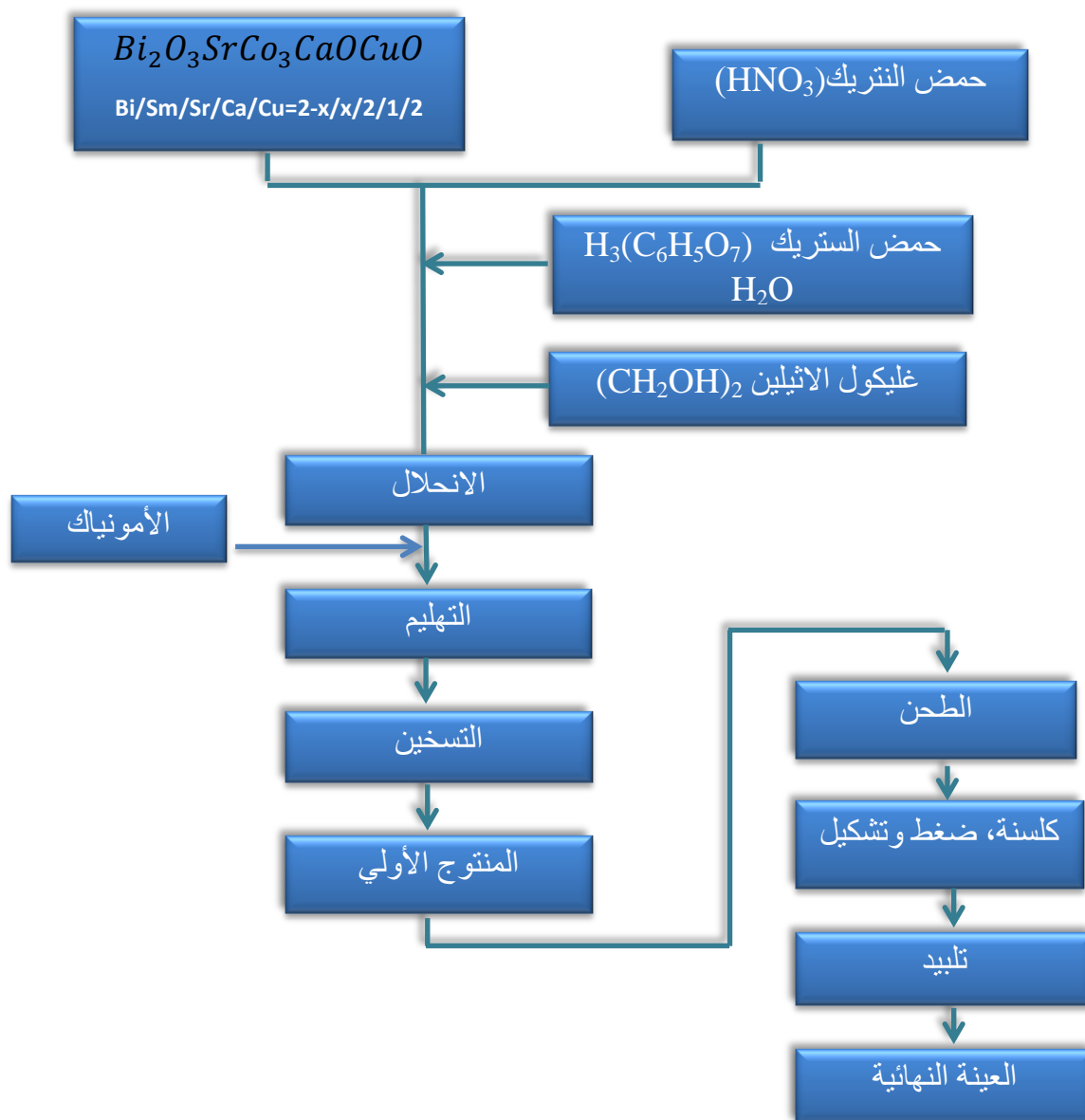
هي معالجة حرارية عند درجات حرارة قريبة من درجة الانصهار، تمكّن مرحلة التلييد من نمو حبيبات المنتج الأولي المكلسن والتقليل بذلك من الفجوات داخل العينة أي الحصول على عينات مكثفة وأيضا فإن التلييد لساعات طويلة (من 10 إلى 72 ساعة في حالة المركبات فائقة الناقلية) يقلل بكثير من الأطوار الشائبة، وتعتبر هذه المرحلة أساسية وضرورية في حالة المركبات فائقة الناقلية لأن التقليل من الفجوات بين الحبيبات يحسن من خصائص النقل فتزداد بذلك كثافة التيار الكهربائي J_c المار في العينة [2].

بالنسبة لعينات هذا البحث فقد تمت عملية التلييد في درجة حرارة 820°C خلال زمن قدره 30 ساعة داخل نفس الفرن السابق كما يبينه الشكل (3-10). وعلى مرحلتين يتخللهما سحق الأقراص وإعادة تشكيل.



الشكل (3-10): الأقراص المشكلة داخل الفرن تحضيراً لعملية تلييدها.

يلخص الشكل (11-3) جميع المراحل التي مرت بها عملية تحضير العينات المدروسة بطريقة محلول - هلام.

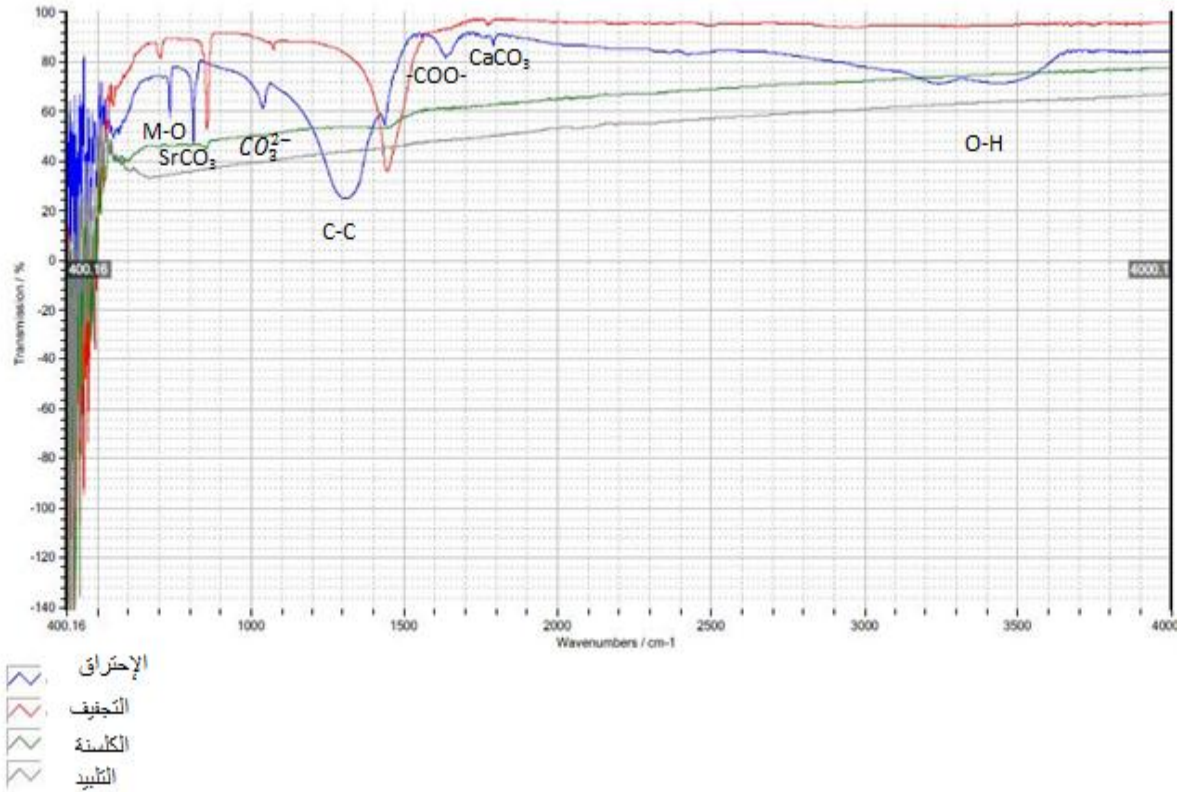


الشكل(11-3): مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في محلول- هلام.

3-3 تحليل النتائج ومناقشتها

1-3-3 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

بغرض متابعة ومعرفة آلية انتزاع المواد العضوية من العينات بداية بمرحلة الإحتراق إلى غاية مرحلة التليد تم تحليل أحد العينات غير المطعمة (P1) بواسطة جهاز (Thermo Scientific Nicolet iS5) ، حيث تم مسح مجال الترددات $[400-4000\text{cm}^{-1}]$. أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة. يمثل الشكل(1-3) تجميع للأطياف بعد كل مرحلة من مراحل التحضير (الإحتراق، التجفيف، الكلسنة، التليد).



الشكل(12-3): تجميع للأطياف النفاذية الأشعة تحت الحمراء تحت الحمراء بعد كل مرحلة من مراحل التحضير.

انطلاقاً من الشكل (12-3) يتبين وجود الروابط (C-C ,C-O,-COO-,OH) وقم مميّزة لكل من المركبات CO_3^{2-} و CaCO_3 [3].

كما يبين الجدول (2-3) آلية اختفاءها بعد كل مرحلة من هذه المرحل.

الجدول(2-3): آلية اختفاء الروابط الكيميائية والمركبات بعد مراحل التحضير.

CaCO ₃	SrCO ₃	CO ₃ ⁻²	OH	-COO-	C-O	C-C	الروابط الموجي العدد / المرحلة
1710	820-850	1450 و 1010	-3500 3100	1600	1316	1316	
×	×	×	×	×	×	×	الإحتراق
×	×	×					التجفيف
	×						الكلسنة
							التلييد

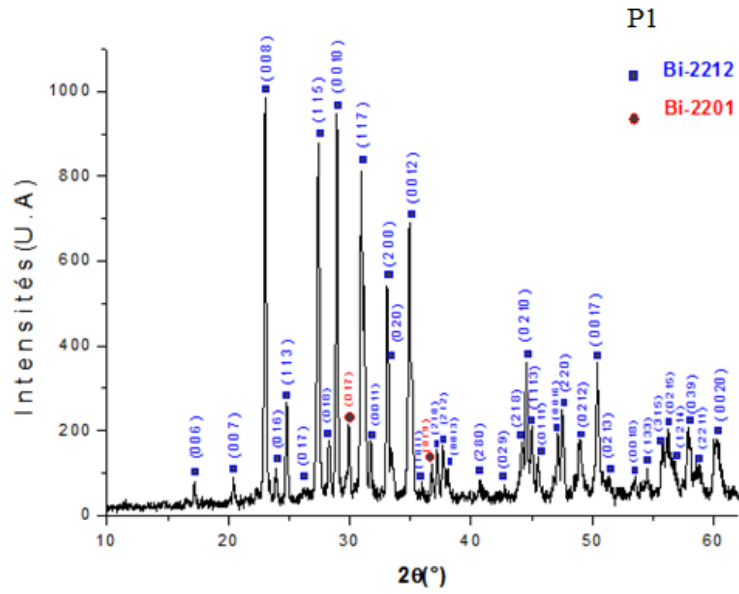
يتبين من الجدول(2-3) أن الروابط C-C ,C-O,-COO-,OH تظهر بعد مرحلة الإحتراق وهذا راجع لعدم وصول درجة الحرارة إلى قيمة كافية تمكن من إزالتها (350°C). و تختفي مباشرة بعد مرحلة التجفيف بسبب ارتفاع درجة حرارة المعالجة (250°C) مع بقاء المركبات SrCO₃ ، CO₃⁻² و CaCO₃. كما يتبين أيضا غياب الروابط الخاصة بالأزوت (N) بعد مرحلة الإحتراق وهذا دليل على خروجه خلال هذه المرحلة على شكل غاز N₂O.ابتدأ من 200°C [4]. أما بعد مرحلة الكلسنة فلا تبقى سوى كمية قليلة للمركب SrCO₃ والتي تختفي نهائيا بعد مرحلة التلييد.

اختفاء الكربونات دليل على تفاعل الكاتيونات مع بعضها لتشكل الطور Bi-2212 ابتداء من مرحلة الكلسنة والذي يكتمل في مرحلة التلييد لعدم وجود أي من القمم المميزة للمواد الأولية في طيف الأشعة تحت الحمراء هذا يعني أن الكلسنة والتلييد تحفران الحصول على طور نقي إلى حد كبير.

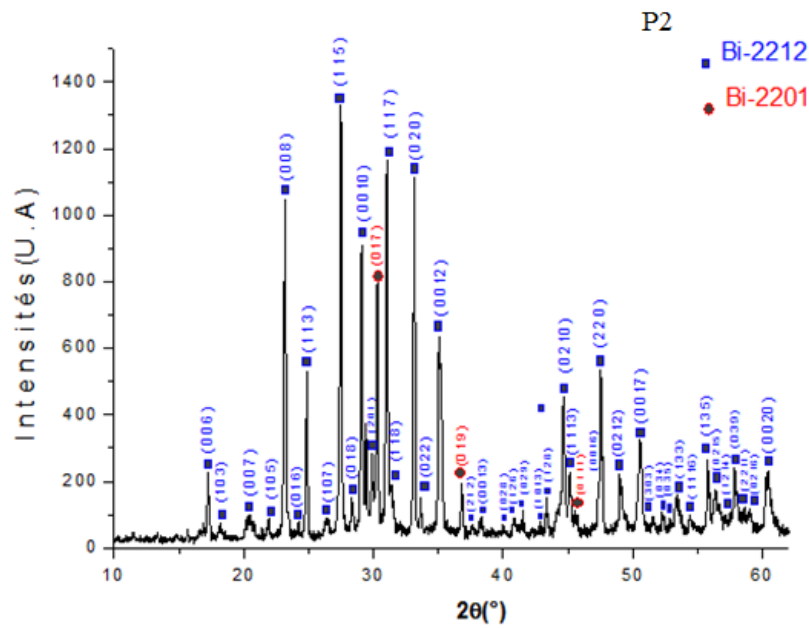
2-3-3 نتائج حيود الأشعة السينية:

1-2-3-3 أطياف الإنعراج لمرحلة التلييد:

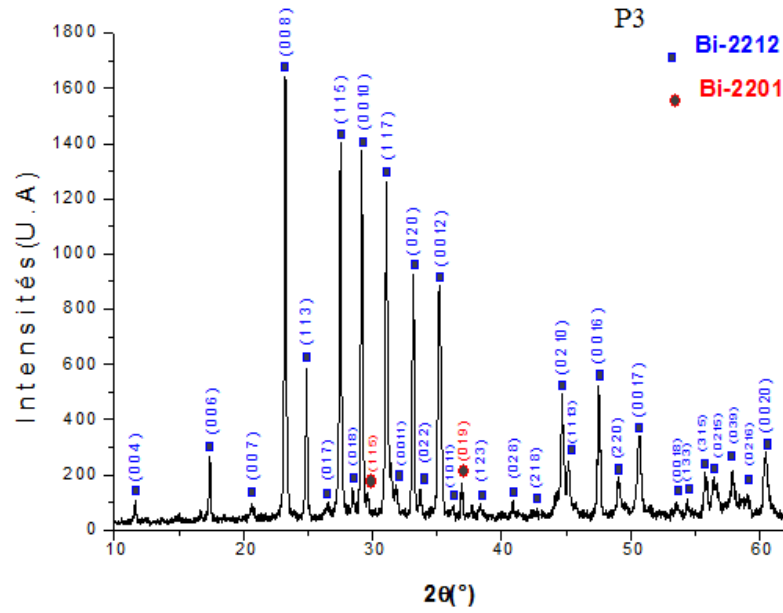
تمت دراسة الخصائص البنيوية للمركب بواسطة حيود الأشعة السينية (XDR) عند التعويض الجزئي للعنصر Bi بالعنصر Sm في المركب Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ والمحضرة بدرجة حرارة التلييد (820°C) ولمدة 30 h. حيث تم تحضير 4 عينات مبينة في الجدول(1-3). من أجل تتبع الأطوار التي تتواجد في العينات و لتحديد ثوابت الشبكة الابتدائية $\alpha, \beta, \gamma, c, b, a$ تم الاستعانة ببرنامج high score plus [5] ولتحسين قيم ثوابت الشبكة استعمل برنامج Jana 2006 [6]. تبين الأشكال (3-13، 3-14، 3-15) أطياف حيود الأشعة السينية للعينات (P1 ، P2 ، P3، P4) على الترتيب.



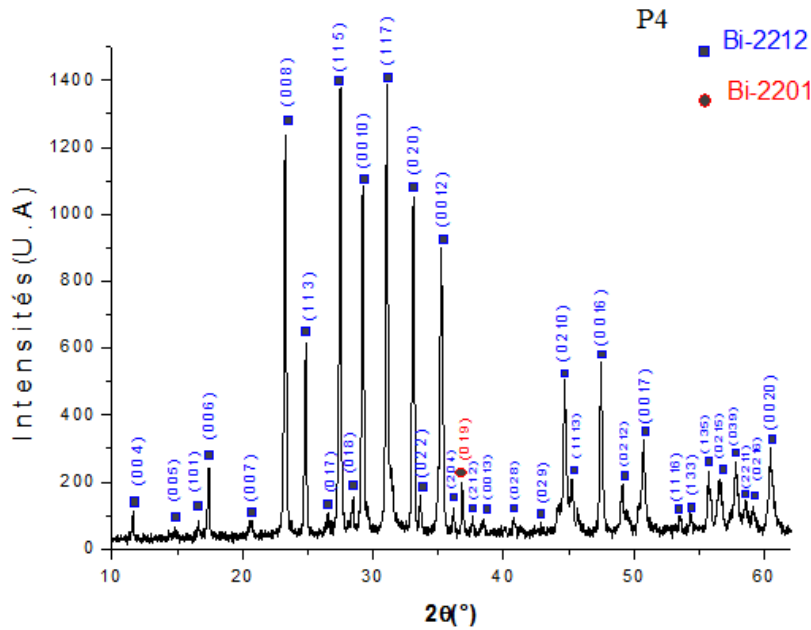
الشكل(3-13): طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P1.



الشكل(3-14): طيف انعراج الأشعة للعيينة P2.



الشكل(3-15): طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P3.



الشكل(3-16): طيف انعراج الأشعة السينية للعيينة P4.

بينت نتائج الحيود الأشعة السينية أن الطور Bi-2212 هو الغالب في جميع العينات مع وجود نسبة من الطور Bi-2201. كما تبين أيضا أن التلييد عند درجة حرارة (820°C) زيادة شدة القمم وتقلص عرضها مقارنة مع تلييد درجات حرارة اقل (790°C) [7] وهذا يدل على أن البنية البلورية في طريقها إلى الإنتظام والتحسن كما تبينه أشكال أطيف إنعراج الأشعة السينية. يمكن تفسير ذلك نتيجة تأثير حرارة التلييد على البنية البلورية، أي زيادة في حجم الحبيبات وهذه النتيجة تتفق مع دراسات سابقة [8].

إنطلاقاً من العلاقة (1-3) [9] يمكن حساب نسبة تواجد الطور Bi-2212 في كل عينة:

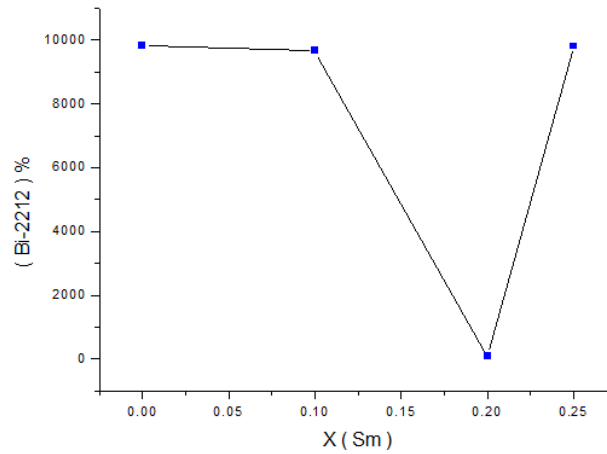
$$Bi - 2212 \% = \frac{\sum I(2212)}{\sum I(all\ phases)} (1 - 3)$$

نبين في الجدول (3-3) النسبة المئوية للطور Bi-2212 في كل عينة بعد مرحلة التلييد.

جدول(3-3): النسبة المئوية للطور Bi-2212 في العينات الملبدة. (1، 2، 3 و 4).

النسبة المئوية للطور Bi-2212 (%)	العينة
98,42	P1
96,70	P2
95,36	P3
98,09	P4

يبين الشكل (17-3) بيان للنتائج المحصل عليها في الجدول السابق



الشكل (17-3): منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2212 بدلالة نسبة التطعيم.

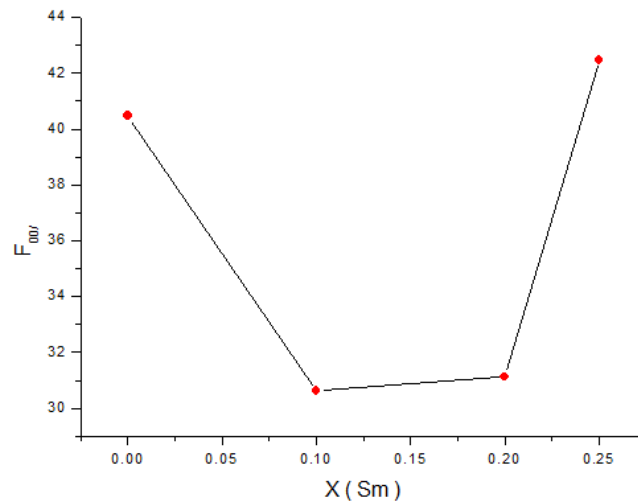
نلاحظ من الجدول(3-3) والشكل (17-3) أن للتطعيم تأثير واضح على نسبة تواجد الطور Bi-2212 والتي سجلت أعلى القيم عند $x=0,1$ ، $x=0,25$ و $x=0,2$ ، بينما سجلت أقل القيم عند $x=0,2$ وهذا راجع الى زيادة في حجم حبيبات الطور Bi-2201 .

يمكن أيضا وانطلاقا من أطياف الحيود ملاحظة أن قيم المستويات ($00l$) لها شدة وعدد معتبرين مما يوحي أن لحبيبات العينات توجه مفضل حسب هذه المستويات [10]. ولمعرفة درجة التوجه حسب مستوي بلوري معين (في حالتنا هو المستوي $00l$) يمكن تطبيق العلاقة (2-3) :

$$F_{00l} = \left(\sum I_{00l} / \left(\sum I_{2212} + \sum I_{SP} \right) \right) \times 100\% \quad (2-3)$$

الجدول (3-4): تغير مقدار التوجه لكل عينة.

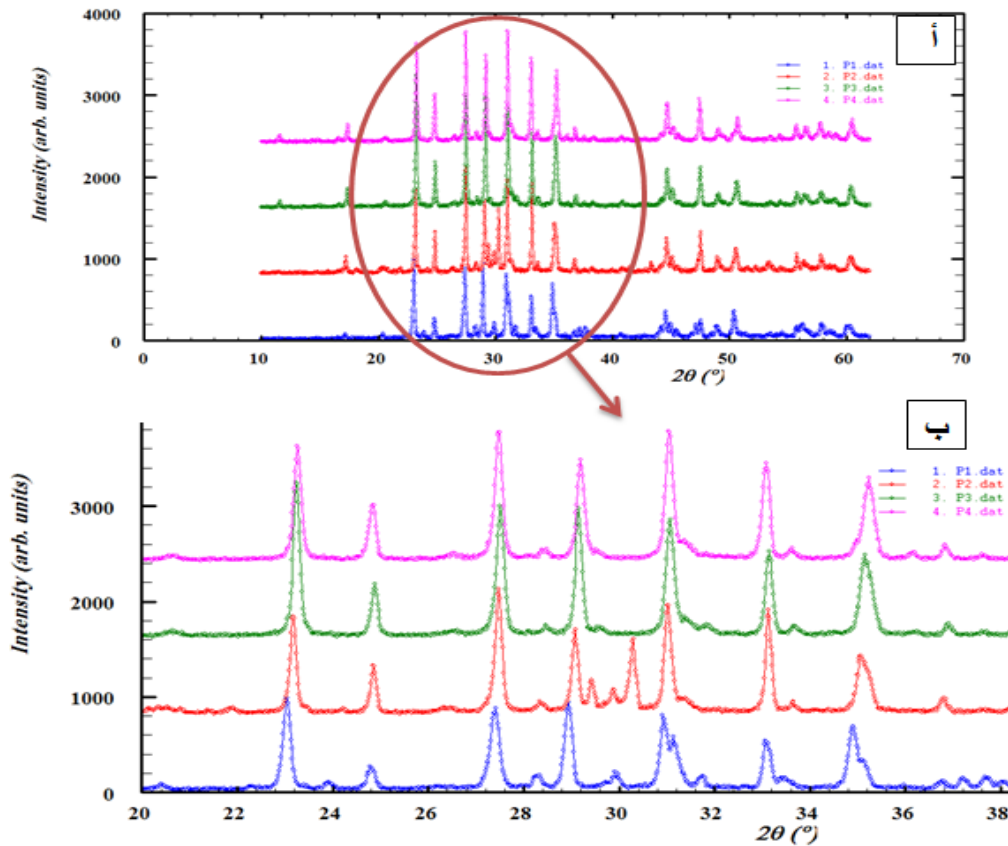
العينة	F_{00l}
P1	40,48
P2	30,63
P3	31,13
P4	42,46



الشكل (3-18): تغير مقدار التوجه بدلالة نسبة التطعيم.

انطلاقا من نتائج الجدول (3-4) يتبين ان العينات لها توجه ضعيف وفق المستويات ($00l$) حيث تبلغ أكبر قيمة لمقدار التوجه في حالة نسبة التطعيم $x=0,25$ والذي يمكن رفعه بعمليات طحن، تشكيل وتلييد متعددة [11].

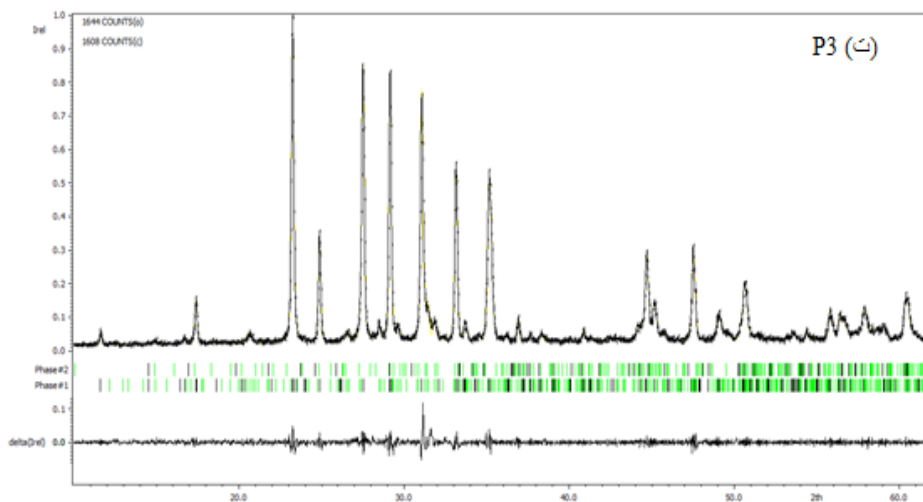
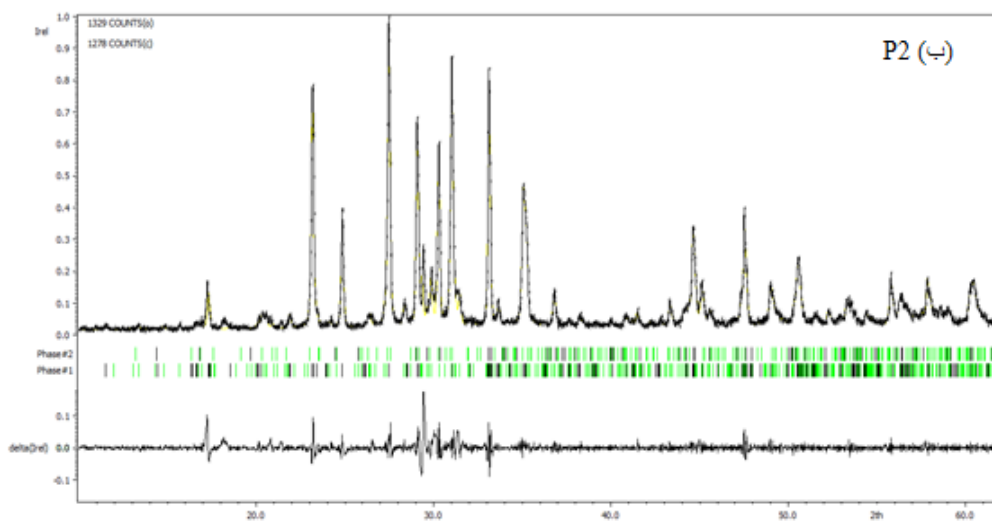
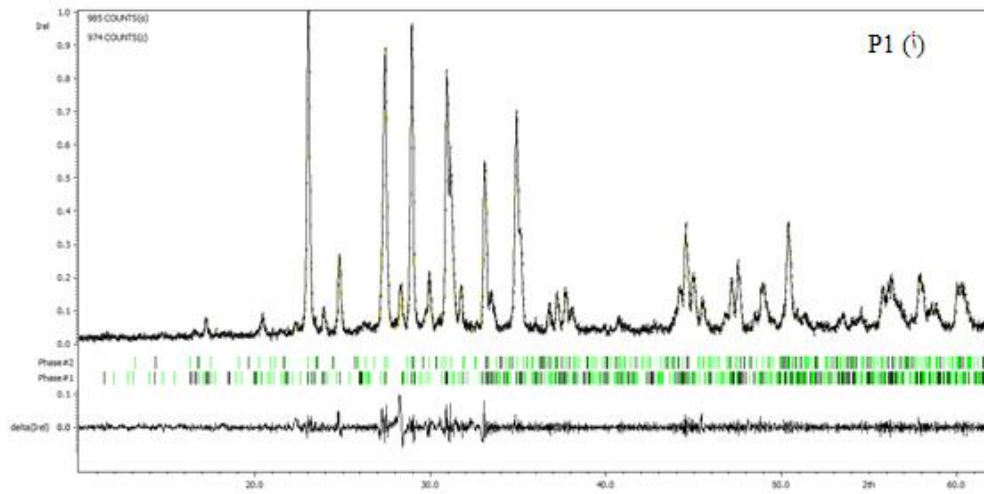
باستعمال برنامج [12]Winploter يمكن المقارنة بين أطياف الإنعراج للعينات كما هو مبين في الشكل (19-3).

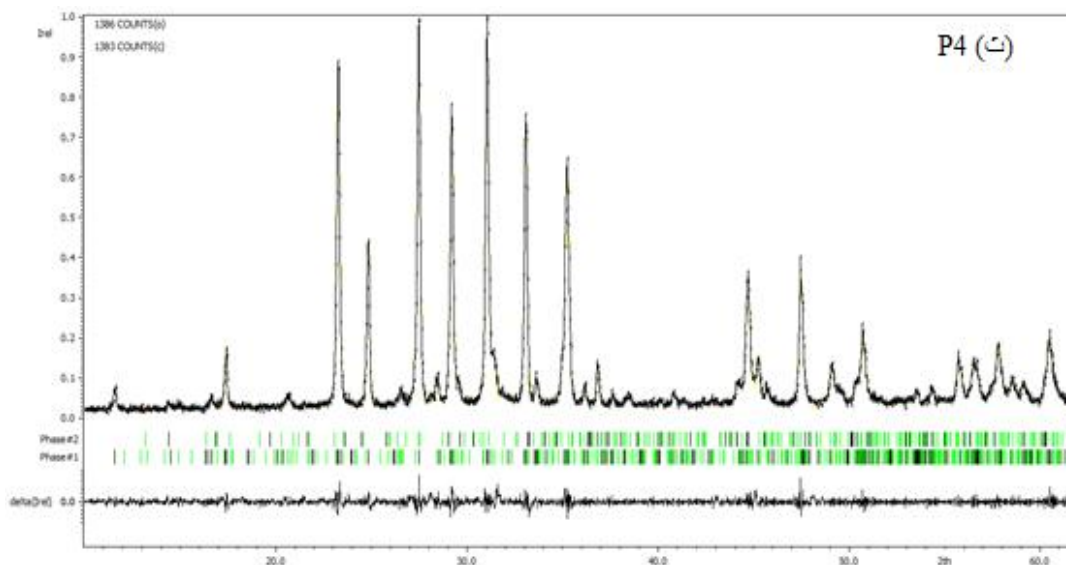


الشكل (19-3): أ: إنزياح الزاوية بتغير مقدار التطعيم. ب: التكبير يشمل المنطقة بين $20^\circ=20^\circ$ إلى $20^\circ=38^\circ$.

من الشكل (19-3) تبين أن هناك إنزياح في مواضع الزاوية 2θ حيث تنزاح القمم نحو الزوايا الكبيرة في جميع حالات التطعيم $x=0,25$. وهذا راجع عموماً إلى تغير في ثوابت الشبكة البلورية [13] أي أن التطعيم بالسمايوم في الطور Bi-2212 وتحديدًا في مواضع البزموت سيؤدي حتماً إلى هذا التغير.

لهدف الحصول على قيم دقيقة لثوابت الشبكة ومقدار شعاع التموج تم استعمال برنامج خاص بالمركبات التي تحوي على تموجات في بنيتها البلورية وهو برنامج Jana 2006 [6] الذي يعتمد على إدخال قيم ابتدائية خاصة بطور له طيف انعراج قريب من طيف العينة اعتماداً على المقارنة بين الطيف التجريبي والأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة بيانات برنامج High score plus [5]. القيم التي تم تحسينها هي كل من: a, b, c, q . للإشارة أن عملية التحسين اعتمدت على اختيار دالة Pseudo - voigt وتصحيح Simpson. تبين الأشكال التالية نتائج التحسين الخاصة بالطيف المحسوب والطيف التجريبي أين تظهر مواضع براغ للطورين الموجودين في العينات إضافة إلى مواضع القمم الناتجة من تموج البنية البلورية والتي تم تعيينها بشعاع $q=0,21a^*$ [14].





الشكل(3-20): نتيجة تحسين ثوابت الشبكة البلورية بواسطة برنامج Jana2006.

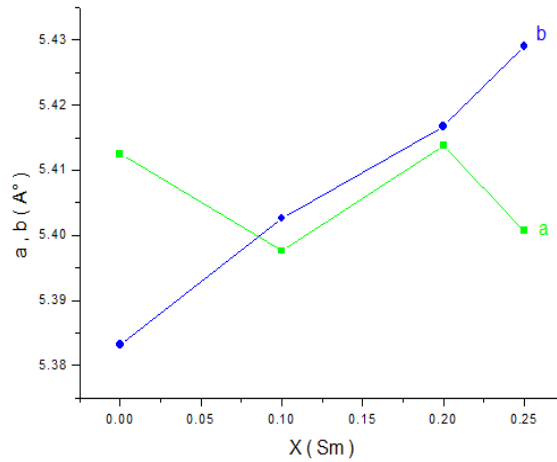
(أ) P1، (ب) P2، (ت) P3، (ث) P4.

يلخص الجدول (3-5) القيم المحسنة لثوابت الشبكة وشعاع التموج وقيم معايير جودة التحسين.

الجدول (3-5): ثوابت الشبكة المحسنة للعينات.

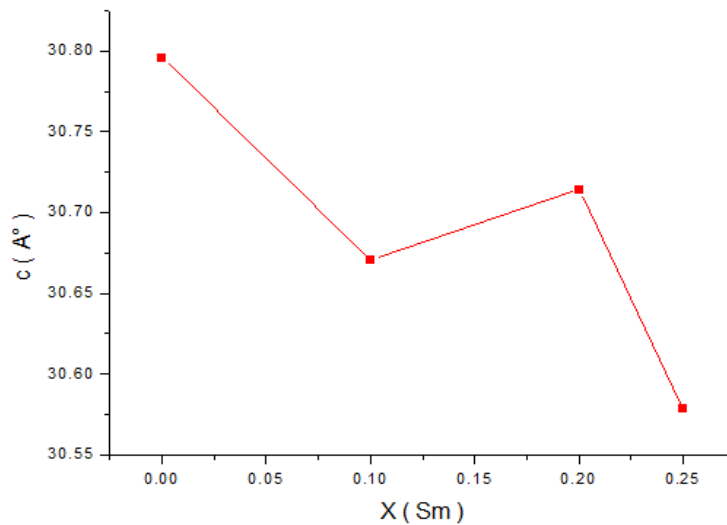
X	0	0,1	0,2	0,25
a (A°)	5,4125 (4)	5,3976 (4)	5,4138 (3)	5,4007 (3)
b (A°)	5,3832 (4)	5,4026 (3)	5,4167 (3)	5,4291 (3)
c (A°)	30,7956 (20)	30,6707 (19)	30,7143(17)	30,5783 (15)
q/a*	0,217309 (1)	0,2027 (1)	0,213 (1)	0,212238 (1)
V	897,2782	892,8183	895,3708	896,5845
GOF	1,15	1,26	1,07	1,07
R_{wp}	12,35	12,77	10,38	10,53
R_p	8,43	9,08	7,34	7,33

تمثل الأشكال (3-21، 3-22، 3-23) تمثيلاً بيانياً للقيم الموجودة في الجدول (3-5)

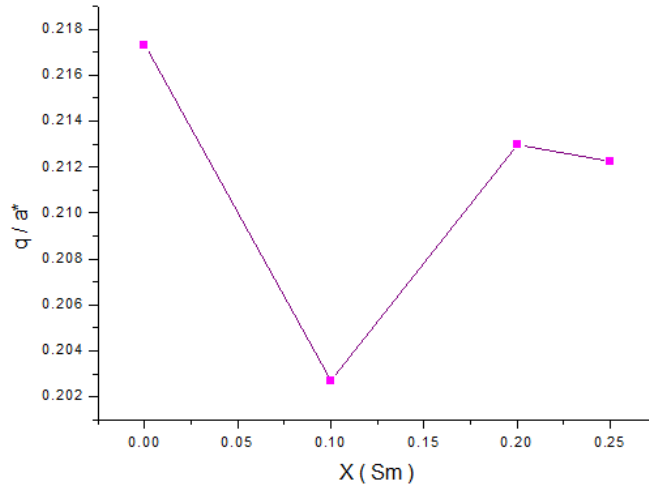


الشكل (21-3): تغير ثابتي الشبكة a و b بدلالة التطعيم.

انطلاقاً من الشكل (21-3) يتبين في المجال بين 0 و 0,10 أن الثابت a يتناقص بينما يزداد الثابت b بحيث يقتربان من بعضهما البعض وهذا يمكن إرجاعه لتغير في النظام البلوري والذي يميل إلى أن يصبح شبه رباعي بعدما كان معيني قائم. وتحديداً إنتقال من نوعية الخلية A (الزمرة الفضائية A_{maa}) إلى نوعية الخلية I (الزمرة الفضائية F_{mmm}). أما في المجال بين 0,1 و 0,2 فإن الثابتين a و b يزدادان معا ويصبح الفارق بينهما أقل أي أن النظام البلوري يبقى شبه رباعي. عند اجتياز القيمة 0,2 يلاحظ أن الثابتين يعودان لابتعادا وتكون هيئة تغيريهما كما في المجال الأول وهذا دليل على عودة العينة إلى النظام البلوري المعيني القائم. هذا التغير في الأنظمة البلورية بين المعيني القائم والرباعي يرجع أساساً إلى تركيز الأوكسجين في العينة [15] فكلما زاد هذا الأخير تغير النظام البلوري من المعيني القائم إلى الرباعي وعليه يمكن القول أن تركيز الأوكسجين يكون أكبر عند القيمتين $x=0,1$ و $x=0,2$ منه في حالة $x=0$ و $x=0,25$ وهذا ما تثبته نتائج الجدول (7-3).



الشكل (22-3): تغير ثابت الشبكة c بدلالة التطعيم.



الشكل (3- 23): تغير ثابت التموج q بدلالة التطعيم.

يتبين من الشكل (3- 22) أن في المجال بين 0 و 0,1 أن الثابت c يتناقص وهذا راجع إلى أن نصف القطر الأيوني لسماريوم (96pm) أقل من نصف القطر الأيوني للبرزموت (103pm) [15] أما زيادة قيمته بين 0,1 و 0,2 فيرجع غالبا إلى زيادة الأوكسجين والذي سيتموضع بين المستويات Bi-O و الجزء البيروفيسكيتي و الذي سيحدث تمدا للثابت c. أما في المجال بين 0,2 و 0,25 تكون له نفس هيئة التغير كما في المجال الأول.

ونفس التغيرات كما هو مبين في الشكل (3-23) تحدث لمقدار شعاع التموج q.

كما يمكن حساب حجم الحبيبات باستخدام معادلة شيرر (2-2) [16] الخاصة، النتائج مبينة في الجدول

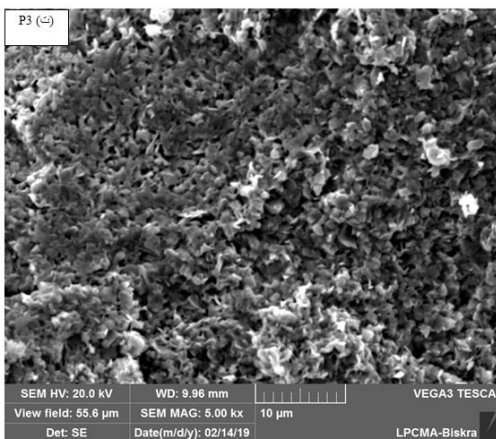
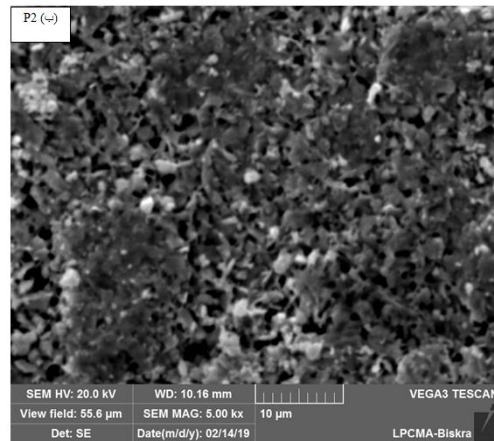
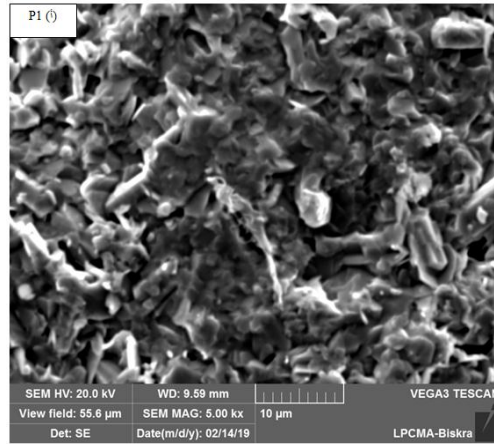
التالي :

الجدول (3- 6): حجم الحبيبات لكل عينة.

العينة	متوسط حجم الحبيبات (nm)	مجال تغير حجم الحبيبات (nm)
P1	70,86	39,69 – 114,74
P2	48,54	25,57 – 60,22
P3	41,94	21,77 – 62,44
P4	41,18	23,50 – 52,82

يلاحظ أن متوسط حجم الحبيبات يتراوح بين 41,18nm و 70,86nm وهي قيم يمكن من خلالها إعتبار أن العينات نانومترية والذي يمكن إرجاعه لطريقة التحضير (محلول – هلام)، و يأخذ أكبر قيمة عند $x=0$ ثم يتناقص بزيادة نسبة التطعيم. وعليه فإن التطعيم بالسمايوم في الطور Bi-2212 وفي مواضع البزموث يمكن من الحصول على عينات حبيباتها اقل حجما في المجال النانو.

3-3-3 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح:



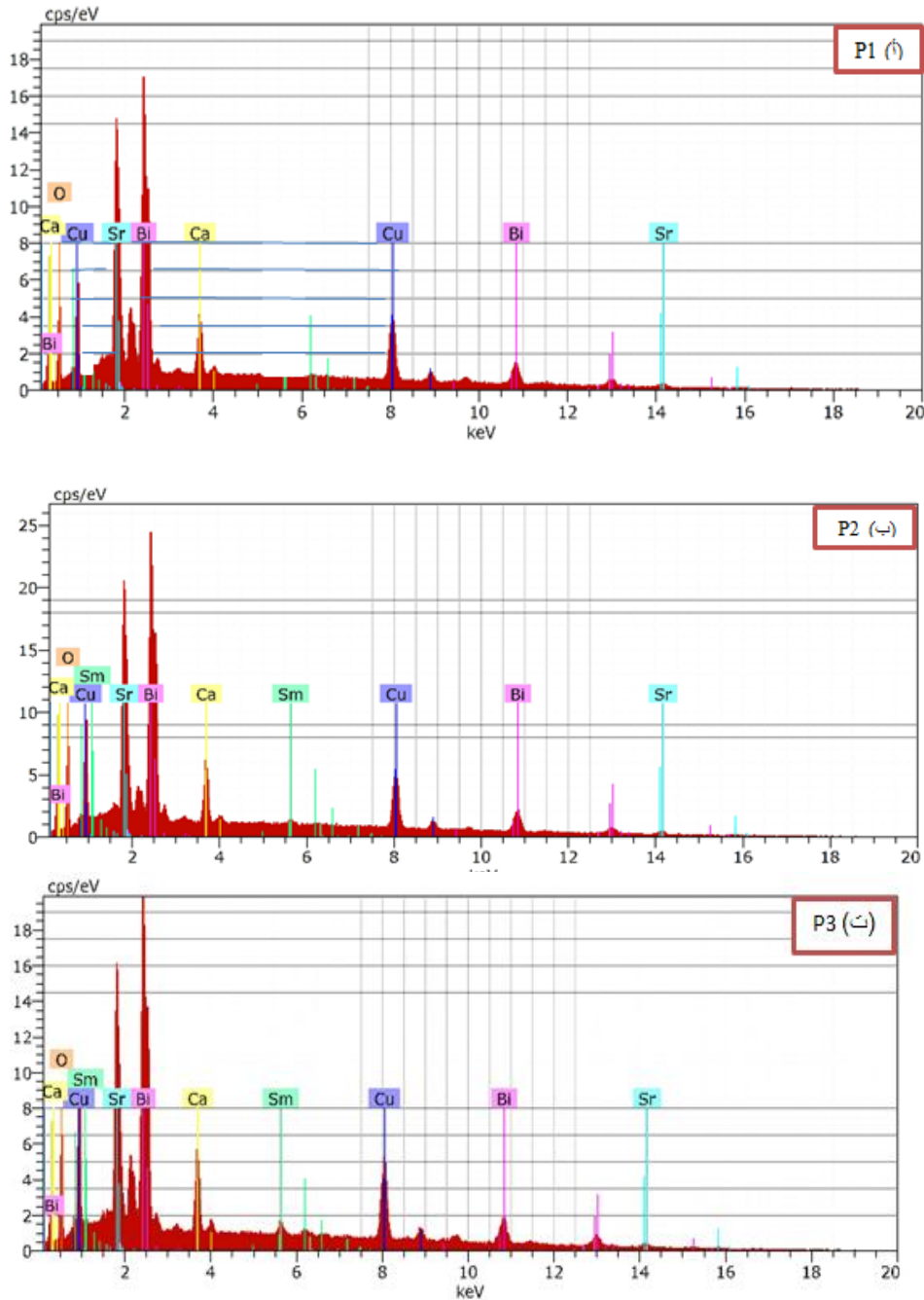
الشكل (3-24): صور البنية المجهرية للعينات.

(أ) P1، (ب) P2، (ت) P3.

انطلاقاً من الشكل (3-24) نلاحظ توافقاً بين نتائج حساب حجم الحبيبات و صور البنية المجهرية حيث تبين أن للعينة (P1x=0) أكبر حجم للحبيبات حيث تتجمع هذه الأخيرة لتكون تجمعات يصل حجمها إلى $15\mu\text{m}$. البقع البيضاء الموجود في صور البنية المجهرية تعود إلى الطور الشائب Bi-2201 [17] الملاحظ أيضاً أن كثافة العينة تكون أكبر في حالة P3 وذلك لقلة الفجوات فيها مقارنة بباقي العينات.

3-3-4 نتائج التحليل بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية:

باستعمال جهاز المجهر الإلكتروني الماسح نفسه وتقنية EDX تحصلنا على الشكل التالي:



الشكل (3-25): أطياف EDX للعينات.

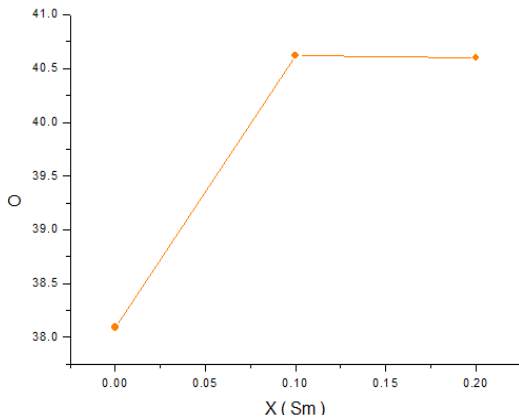
(أ) P1، (ب) P2، (ت) P3.

انطلاقاً من أطيف الشكل (3-25)، يلخص الجدول (3-7) نسبة تواجد كل عنصر في كل عينة .

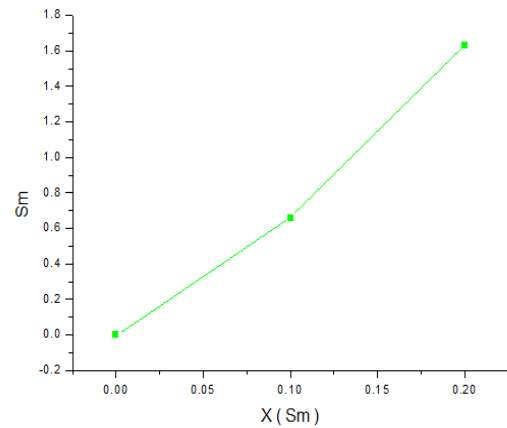
الجدول(3-7): النسبة الذرية لكل عنصر في العينات.

[at.%]	Sm0	Sm0,1	Sm0,2
Bi	16,44	14,07	14,67
Sm	0	0,66	1,63
Sr	17,46	18,64	16,29
Ca	8,72	9,27	9,65
Cu	17,46	16,73	17,16
O	38,09	40,62	40,60

يوضح الشكلين التاليين تغير النسبة الذرية لكل من عنصر السماريوم والأكسجين بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل (3-27): منحنى تغير النسبة الذرية لعنصر الأكسجين بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل (3-26): منحنى تغير النسبة الذرية لعنصر السماريوم بدلالة نسبة التطعيم.

من الواضح وانطلاقاً من الشكلين (3-26، 3-27) أن النسبة الذرية للأوكسجين تزداد بحيث يكون تركيزها بين 0,1 و 0,2 أكبر مما تكون عليه عندما يكون $x=0$ وهذا ما كان سبباً لتغير النظام البلوري للعينة. أما النسبة الذرية لعنصر السماريوم فيلاحظ أنها تزداد بشكل مستمر بزيادة نسبة التطعيم وهذا دليل على تفاعل كل الكمية المضافة من أكسيد السماريوم (Sm_2O_3) ودخولها في الخلية الأساسية للعينات وهذا ما يفسر أيضاً خلو أطيف حيود الأشعة السينية من أي طور يحوي على السماريوم.

4-3 مراجع الفصل الثالث

المراجع الأجنبية :

- [1] J. Benard, "METALLURGIE GENERALE", Ed-Masson et Cie, 538 (1969)
S. A. Seddiqi and B. Akhtar, Int. J. Modern. Phys B. **9** N°28 (1995).
- [2] S. Hawa et al, Malaysian Journal of Analytical Sciences. **19** N° 6, 1284 – 1289 (2015).
- [3] M. Arshad, A. H. Qureshi, K. Masud and N. K. Qazi, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **89** N°2, 595-600 (2007).
- [4] PANalytical B.V. Almelo, The Netherlands© 2011.
- [5] V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, Z. kristallogr. **229** N°5, 345-352 (2014).
- [6] H. Mohammed, "Equivalent substitution study of high temperature (Bi₂-Ba₂-Ca_{n-1}-Cu_n-O_{2n+4}) superconductors", Tikrit university, Tikrit, 8 (2005).
- [8] G. Y. Hermiz, A. K. Jassim and S. F. Oboudi, Advances in Materials Physics and chemistry. **5**, 214-220 (2015).
- [9] N. Boussouf, M-F. Mosbah, F. Bouaicha and A. Amira, "Biomedical engineering and its Applications (ICEBEA)", International Conference on Electronics, Dubai, 7-8 (2012).
- [10] S. Safran, A. Kilic and O. Owturk, J. Mater, Sci: Mater Electron (2016).
- [11] J. Rodriguez- Carvajal, physica B. **192**, 55 (1993).
- [12] I. H. Gul, M. A. Rehman, M. Ali and A. Maqsood, Physica C. **432**, 71-80 (2005).
- [13] Y. Gao, P. Lee, Philip Coppens, M. A. Subramanian and A. W. Sleight, Science, New Series. **241** N° 4868, 954-956 (1988).
- [14] M. L. Ulrich, "Physica C. **157**, 98-193 (1989).
- [15] A. Amira, F. Bouaicha, N. Boussouf and M.F. Mosbah, Solid State Sciences. **12**, 699-705 (2010).
- [16] A-Speakman, S. Ph. D. 13-4009A Estimating crystallite size using XRD, center for materials science and engineering.

المراجع العربية :

- [4] ح. علي محمد، "دراسة تأثير نسبة الاوكسجين على تلدين المركب Bi₂Ba₂Ca₁ Cu₂O_{7-δ}(2212) الفائق التوصيل"، مجلة جامعة كركوك للدراسات العلمية. **4** ، 47-35 (2009).

الخاتمة العامة

إن اكتشاف الناقلية الفائقة في النوع الجديد من مركبات نحاسيات البزموت، شكل دافعا جديدا للتجارب العلمية والدراسات النظرية لمحاولة فهم هذه الظاهرة. ومن ذلك يمكن القول أن من خلال هذه الدراسة حاولنا المساهمة في هذا المجال بدراسة الطور Bi-2212 من هذه المركبات لكونها واعدة.

تم التمهيد للموضوع بتقديم معارف نظرية حول النواقل الفائقة وأنواعها. تلى ذلك تقديم أهم طرق تحضير العينات فائقة الناقلية بحيث تم التركيز على تقنية محلول - هلام.

تمثل العمل التجريبي في تحضير عينات الطور Bi-2212 الذي ينتمي للنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية و تطعيمها بالسمايوم (Sm) في مواضع البزموت (Bi) بنسب مختلفة $x=0,1, x=0,2$ ، بطريقتين محلول - هلام إنطلاقا من الأكاسيد CuO, Bi_2O_3 و Sm_2O_3 والكاربونات الأولية $SrCO_3$ ، $CaCO_3$ ، ثم تشخيصها باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، طريقة إنعراج الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

ولقد كلال ذلك باستخلاص النتائج التالية:

1. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

أظهر أن المواد العضوية و كربونات الكالسيوم تختفي بعد التجفيف واختفاء كربونات السترونسيوم بعد الكلسنة مما سمح بالحصول على الطور Bi-2212 النقي بعد التليد.

2. التحليل بالأشعة السينية:

✓ تبين من خلال هذه النتائج هيمنة الطور الأساسي Bi-2212 بنسبة كبيرة مع وجود للطور-Bi 2201 بنسبة ضئيلة.

✓ توجه ضعيف للعينات وفق المستويات (001).

✓ تغير في النظام البلوري من المعيني القائم إلى شبه الرباعي والذي يرجع إلى تركيز الأوكسجين في العينة. فكلما زاد هذا الأخير تغير النظام البلوري من المعيني القائم إلى الرباعي .

✓ التمكن من الحصول على عينات حبيباتها نانومترية إذ أن متوسط حجم الحبيبات تراوح بين 41,18nm و 70,86nm.

3. التحليل المجهر الإلكتروني الماسح:

بين أن الحبيبات النانومترية تتحد لتكون تجمعات ذات أبعاد ميكرومترية.

4. التحليل بـ EDX :

وفي الأخير أظهرت نتائج أن النسبة $Bi/Sr/Ca/Cu=2/2/1/2$ بين العناصر الكيميائية المكونة للمركب محققة في كل العينات وهذا دليل أنها جميعها تنتمي للطور Bi-2212 .

الخاتمة العامة

نأمل مستقبلا أن يتم توفير التجهيز اللازم لإجراء قياسات الكهربائية والمغناطيسية للعينات المحضرة في درجات حرارة منخفضة والتي لم نتمكن من القيام بها لعدم توفره. كما نأمل وفي أبحاث علمية أخرى أن يتم:

- تحضير عينات أخرى للطور Bi-2212 مطعمة بعناصر ترابية نادرة أخرى مثل اللنتانيوم (La)، السيريوم (Ce) الأوربيوم (Eu) بطريقة محلول – هلام .
- تحضير ودراسة أطوار أخرى فائقة الناقلية مثل Bi-2223 و Bi-2202 مطعمة وغير مطعمة بطريقة جديدة.

المخلص:

يهدف هذا البحث إلى تحضير مادة فائقة الناقلية ذات درجة حرارة حرجة عالية من عائلة المركب $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. ودراسة أثر تطعيمه بالسماريوم في مواضع البزموت على الخواص البنيوية للطور Bi-2212 المحضر بطريقة محلول-هلام. بينت الدراسة التي اعتمدت على النتائج المعطاة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء، انعراج الأشعة السينية، صور المجهر الإلكتروني الماسح و مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية أن طريقة بيتشيني المستعملة أعطت عينات عالية النقاوة للطور Bi-2212 خالية من المواد الأولية وخاصة الكربونات الأمر الذي اثبتته نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء و بحبيبات نانومترية وفقا للقيم المحسوبة انطلاقا من أطراف انعراج الأشعة السينية. كما بينت نتاج EDX أن نسب العناصر الكيميائية الموجودة في العينات تتوافق مع النسب المراد الحصول عليها. من جهة ثانية تبين بعد عملية التحسين أن التطعيم بالسماريوم له أثر واضح على الثوابت البلورية للعينات و قد تبين أن النظام البلوري يتغير من المعيني القائم إلى شبه الرباعي في مجال تطعيم بين 0,1 و0,2. ويبقى معرفة جودة الناقلية الفائقة للعينات مرهون بإجراء القياسات الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: تطعيم الطور Bi-2212، النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية، محلول-هلام، انعراج الأشعة السينية.

Résumé:

Ce travail a comme but d'élaborer un matériau supraconducteur à haute température critique de la famille du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ et étudier l'effet du dopage par le Samarium dans les sites de Bismuth sur les propriétés structurales de la phase Bi-2212 préparé par voie sol-gel. L'étude par FTIR, DRX, MEB et EDX a révélé qu'on a obtenu par la méthode de Pichini utilisée des échantillons très pure de la phase Bi-2212 qui ne contiennent aucun des produits primaires tels que les carbonates et avec des cristallites nanométriques suivant les calculs se basant sur les résultats de DRX et que la stoechiométrie et celle voulue confirmée par l'EDX. D'une autre part, l'affinement a révélé que les échantillons changent de système et de groupe d'espace de l'orthorhombique au pseudo-Tetragonal dans l'intervalle de dopage entre 0.1 et 0.2. Reste à confirmer la qualité de la supraconductivité des échantillons par les mesures électriques.

Mots clés: dopage de la phase Bi-2212, supraconducteurs à haute température critique, sol-gel, DRX.