الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

زين زينب

عوين بشرى

الموضوع

تشخيص المركب فائق الناقلية $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ المحضر بطريقة بيتشيني

نوقشت يوم:2020/09/21

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

محبوب محمد الصادق	أستاذ محاضر - أ -	رئيسا
ريحية غاني	أستاذ مساعد - أ -	مناقشا
ميموني مراد	أستاذ مساعد - أ -	مشرفا

الموسم الجامعي:2020/2019

أنجز هذا العمل في مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

الإهداء

اهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي

إلى من قال فيهما الرحمان جل في علاه

إلى جنتي في الأرض... إلى نبع الحنان... إلى قرة العين و الفؤاد.. إلى التي احترقت منيرة لي دربي ...إلى التي سهرت لأنام و تعبت لارتاح ...إلى أول من رأت عيني و نطق لساني ...إلى من أسعى لرضاها و اطمع في دعائها

أمي الحبيبة

إلى قدوتي و قوتي و سندي في الحياة ...إلى من تعلمت منه الكفاح و العمل الدءوب من اجل العلا ....إلى من تعلمت منه السعي وراء تحقيق أهدافي بكل ما أوتيت من قوة ....إلى من يعجز لساني و يجف قلمي عن وصف جميله **أبي الغالي**

إلى ملاذي إن جار الزمان...إلى من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات و الصعاب...إلى من هم أجمل و أثمن ما في الدنيا **إخوتي و أخواتي الأعزاء**

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات ...إلى رفيقات دربي صديقاتي الغاليات

إلى كل من علمني حرفا من أساتذتي الكرام.... إلى كل من ساهم في هذا الانجاز .....إلى كل من هم في قلبي و لم يسعهم قلمي .

بشرى & زينب

الشكر و التقدير

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى الرضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا رضيت

نشكر الله عز وجل على توفيقه لي في إعداد هذه المذكرة و بتحقيقه لآمالي في إكمال مشواري على الرغم من جائحة كورونا.

و الصلاة و السلام على نبي الرحمة محمد صلى الله عليه و سلم و على اله و صحبه الطاهرين.

أولا و قبل كل شيء أتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير إلى أستاذي الفاضل **ميموني مراد** على كل مجهوداته و نصائحه و توجيهاته خلال إشرافه على إعداد هذه المذكرة فقد كان نعم المرشد و الموجه.

كما أتقدم بفائق الشكر لأعضاء لجنة المناقشة بداية برئيس اللجنة الأستاذ **محبوب محمد الصادق** و الأستاذ المناقش **ريحية غاني** على قبولهم مناقشة هذا العمل و تثمين مذكرتي.

أتوجه أيضا بشكر أفراد مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية **LEVRES** بجامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي- لمساعدتهم في انجاز هذا البحث.

كما يسعدني في نهاية هذا العمل أن أتقدم بخالص الشكر لأساتذتي الكرام في قسم الفيزياء على ما بذلوا من مجهودات ...والى كل من مد يد العون و المساعدة من قريب أو من بعيد..

بشرى & زينب

فهرس المحتويات

إهداء I
شكر و تقدير II
فهرس الأشكال VI
فهرس الجداول IX
قائمة الرموز و المصطلحات X
مقدمة عامة 2
مراجع المقدمة 4

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الناقلية الفائقة و تطعيمها

1-1المقدمـــة 7
2-1النـــاقليـــة الفائـــقة 7
1-2-1 تاريخ النواقل الفائقة 7
2-2-1 ظاهرة الناقلية الفائقة 9
1-2-2-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة 9
2-2-2-1 خصائص المواد فائقة الناقلية 9
1-2-2-2-1 الخاصية الكهربائية (انعدام المقاومة) 10
2-2-2-2-1 الخصائص المغناطيسية (المغنطة) 10
3-2-2-2-1 المقادير الحرجة 11
1-3-2-2-2-1 درجة الحرارة الحرجة T_C 12
2-3-2-2-2-1 الحقل المغناطيسي الحرج H_C 12
3-3-2-2-2-1 كثافة التيار الحرج J_C 13
4-3-2-2-2-1 السطح الحرج S_C 13
3-2-2-1 أنواع النواقل الفائقة 14
1-3-2-2-1 النواقل الفائقة من النوع الأول (Type I) 14
2-3-2-2-1 النواقل الفائقة من النوع الثاني (Type II) 15
1-2-3-2-2-1 بنية الدوامات 16
2-2-3-2-2-1 تثبيت الدوامات 17
4-2-2-1 النظريات المتعلقة بالنواقل الفائقة 18
1-4-2-2-1 نظرية الإخوة لندن 18
2-4-2-2-1 نظرية غانز بورغ- لندو 19
1-2-4-2-2-1 مسافة التوافق 20
2-2-4-2-2-1 عمق الاختراق 21
3-4-2-2-1 نظرية BCS 22
3-1 تطبيقات النـــاقليـــة الفائـــقة 24
1-3-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية 24
1-1-3-1 كابلات القدرة 24
2-1-3-1 الآلات الكهربائية 25
2-3-1 تطبيقات الخصائص المغناطيسية 25
1-2-3-1 التطبيقات الطبية 25

1-3-2-2 المغناطيس الفائق..... 25
1-3-2-3 القطار الفائق..... 26
1-4 مركبات النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O..... 26
1-4-1 البنية البلورية للطور Bi-2212..... 28
1-4-1-1 البنية البلورية المتموجة..... 31
1-4-2 اثر التطعيم بالسيريوم في عائلة مركبات البزموث..... 32
1-5 الخاتمة..... 33
مراجع الفصل الأول..... 34

الفصل الثاني: طرق التحضير و تشخيص العينات

2-1 مقدمة..... 39
2-2 طرق تحضير مركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O..... 39
2-2-1 المسار الجاف 39
2-2-1-1 طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT)..... 39
2-2-1-2 طريقة النمو بالانصهار الجزئي..... 40
2-2-1-3 طريقة التفاعل في الحالة الصلبة 41
2-2-2 المسار الرطب..... 42
2-2-2-1 تقنية محلول- هلام..... 43
2-2-2-1-1 طريقة بيتشيني Pechini..... 43
2-2-2-1-2 الايجابيات..... 44
2-2-2-1-3 السلبيات..... 45
2-3 تشخيص العينات..... 45
2-3-1 آليات انبعاث الأشعة السينية من المادة..... 45
2-3-2 إنتاج الأشعة السينية..... 46
2-3-3 قانون براغ..... 47
2-3-4 حساب الحجم البلوري..... 48
2-3-5 جهاز انعراج الأشعة السينية..... 48
2-4 خاتمة..... 49
مراجع الفصل الثاني..... 50

الجزء العملي

الفصل الثالث: العمل التجريبي و مناقشة النتائج

3-1 مقدمة..... 54
3-2 العمل التجريبي..... 54
3-2-1 تحضير العينات..... 54
3-2-1-1 الانحلال..... 56
3-2-1-2 التهليم و الاحتراق..... 57
3-2-1-3 السحق..... 57
3-2-1-4 الكلسنة..... 58
3-2-1-5 التقريص..... 59
3-2-1-6 التلبيد..... 59
3-3 نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 61
3-3-1 مقارنة الأطياف الانعراج لمرحلتي التلبيد..... 61

3-3-2 مقارنة الأطياف الانعراج للعينات النهائية..... 67
3-4 مقارنة تأثير التطعيم بالسيريوم في المركب $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ أعمال سابقة..... 75
3-4 خاتمة..... 75
مراجع الفصل الثالث..... 76
خاتمة عامة..... 79
الملخص..... 81

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-1)	العالم الهولندي هيك كمارلين اونس	7
(2-1)	انعدام المقاومة الكهربائية في النواقل الفائقة	7
(3-1)	درجة الحرارة الحرجة و سنة اكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية	9
(4-1)	تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة	10
(5-1)	سلوك المجال المغناطيسي	10
(6-1)	يمثل السطح الحرج الذي يحد منطقة فائقة الناقلية	13
(7-1)	منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول	14
(8-1)	منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني	15
(9-1)	رسم توضيحي لبنية الدوامة	16
(10-1)	يمثل توزع الدوامات في الحالة المختلطة بدلالة λ و ξ	16
(11-1)	شبكة ابريكسوف لدوامات ناقل فائق كلاسيكية من النوع الثاني	17
(12-1)	يمثل حركة الدوامات في النواقل الفائقة	17
(13-1)	مسافة التوافق بين المنطقة العادية و الفائقة الناقلية	20
(14-1)	منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T	21
(15-1)	العلماء Bardeen ، Cooper و Schrieffer	22
(16-1)	رسم توضيحي لأزواج كوبر الإلكترونية	22
(17-1)	الشبكة البلورية	23
(18-1)	يمثل الكابلات	24
(19-1)	MRI	25
(20-1)	قطار MEGLEV	26
(21-1)	البنية البلورية لأطوار العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	27
(22-1)	بنية متعددات الوجوه النحاسية لكل طور	27
(23-1)	توزيع المستويات الذرية في بنية الطور Bi-2212	29
(24-1)	تموضع بنية النحاس الهرمية في مستويات طور Bi-2212	30
(25-1)	اتصال خماسيات الوجوه المكونة من ذرات الاكسجين مستويات طور Bi-2212	30

الفصل الثاني

(1-2)	مراحل طريقة OPIT	39
(2-2)	مخطط يوضح المعالجة الحرارية بطريقة الانصهار الجزئي	40
(3-2)	مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة	42
(4-2)	مراحل تحضير العينات بتقنية بيتشيني	44
(5-2)	آلية انبعاث إشعاع من الذرة	46
(6-2)	رسم توضيحي لأنبوبة كوليدج للأشعة السينية	46
(7-2)	رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية	47
(8-2)	صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل في دراسة العينات	49

الفصل الثالث

(1-3)	النترات و الأكاسيد الأولية مكونة للخليط	55
(2-3)	ميزان إلكتروني من نوع OHAUS	55
(3-3)	محلول الناتج بعد الانحلال	56
(4-3)	مراحل التهليم و احتراق المنتوج الأولي	57
(5-3)	طحن العينة في هاون من الأغات	57
(6-3)	وضع المساحيق في الفرن لعملية الكلسنة	58
(7-3)	آلة ضغط هيدروستاتيكي	59
(8-3)	العينة في شكلها النهائي	59
(9-3)	مخطط يوضح جميع مراحل تحضير العينات بطريقة محلول-هلام	60
(10-3)	طيف انعراج أشعة x للعينة Ce00 -1F	61
(11-3)	طيف انعراج أشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce00	62
(12-3)	مقارنة نتائج طيفي انعراج أشعة x للعينة Ce00 للتلبيد الأول و الثاني	62
(13-3)	طيف انعراج أشعة x للعينة Ce05-1F	63
(14-3)	طيف انعراج أشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce05	64
(15-3)	مقارنة نتائج طيفي انعراج أشعة x للعينة للتلبيد الأول و الثاني Ce05	64
(16-3)	طيف انعراج أشعة x للعينة Ce10 -1F	65
(17-3)	طيف انعراج أشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce10	65

(18-3)	مقارنة نتائج طيفي انعراج أشعة x للعينة للتلبيد الأول و الثاني Ce10	66
(19-3)	مقارنة أطياف انعراج الأشعة x للعينات النهائية	67
(20-3)	انزياح الزاوية بزيادة التطعيم	67
(21-3)	منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2212 بدلالة التطعيم	68
(22-3)	منحنى يمثل نسبة التوجه وفق المستويات (00l) بدلالة التطعيم	69
(23-3)	يمثل نتيجة التحسين ثوابت الشبكة البلورية بواسطة برنامج Jana 2006	71
(24-3)	منحنى تغير ثابتي الشبكة a و b بدلالة التطعيم	72
(25-3)	منحنى تغير ثابت الشبكة c بدلالة التطعيم	73
(26-3)	تغير ثابت التموج q بدلالة التطعيم	73
(27-3)	تغير حجم الخلية الأساسية V بدلالة التطعيم	74

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-1)	مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي و ناقل فائق	11
(2-1)	بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$	28
(3-1)	إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2212	29
(4-1)	شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$	31
	الفصل الثالث	
(1-3)	تعريف العينات	56
(2-3)	النسبة المئوية للطور Bi-2212 في العينات النهائية بعد ثاني تلبيد.	68
(3-3)	تغير نسبة مقدار التوجه لكل عينة	69
(4-3)	ثوابت الشبكة محسنة للعينات	72
(5-3)	متوسط حجم الحبيبات لكل عينة	74

قائمة الرموز و المصطلحات

الحروف اللاتينية

A	الكمون الكهربائي [V].
a	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å].
$\overrightarrow{a^*}$	أحد أشعة الفضاء المعكوس.
b	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]
$\overrightarrow{b^*}$	أحد أشعة الفضاء المعكوس
B	الحقل المغناطيسي [Tesla].
c	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å].
$\overrightarrow{c^*}$	أحد أشعة الفضاء المعكوس
d	الحيود عن الستوكيومترية .
d_{hkl}	المسافة البينية بين مستويات الشبكة البلوري[Å].
E_g	طاقة الفجوة[ev].
F	قوة لورنتر [N].
H	المجال المغناطيسي الخارجي [Tesla]، ويمثل أيضا شعاع الموضع في الشبكة المعكوسة.
H_c	المجال المغناطيسي الحرج [Tesla].
I	التيار الكهربائي[A].
I_c	التيار الحرج [A].
J	كثافة التيار [A/m^2]
J_c	كثافة التيار الحرج [A/m^2].
K	معامل جيزنبير_غلاندو
L	البعد بين السلكين[m].
m	الكتلة [Kg].
M	التمغنط [A/m].

n_s	كثافة الالكترونات فائقة الناقلية [m^{-3}].
n_0	كثافة الالكترونات عند 0K [m^{-3}].
R	نصف قطر الاسطوانة .
q	الشحنة الالكترون و يرمز أيضا لشعاع التموج.
S_c	السطح الحرج.
T	درجة الحرارة[K] او [°C].
Tc	درجة الحرارة الحرجة [K].
T_C^{onset}	درجة حرارة بداية التحول من الحالة العادية الى الفائقة.
V	حجم الخلية الأساسية [$Å^3$].
v_F	سرعة فيرمي [m/s].
X , Y, Z	الإحداثيات الأولى للذرات في الشبكة البلورية .

الحروف اليونانية

α ، β ، ɣ	ثوابت
|Δ|	طاقة ترابط الزوج الإلكتروني [ev].
ΔT	عرض الانتقال من الحالة العادية الى الحالة الفائقة [K].
θ	الزاوية بين الإشعاع الوارد و المستوي(°) و زاوية الانعراج لبراغ .
λ	الطول الموجي للأشعة السينية .
λ_L	عمق الاختراق للندو [m].
λ_0	عمق الاختراق للندو عند 0K [m].
ξ	تمثل مسافة التوافق.
ξ (T)	نصف قطر الدوامة [m].
ξ_{GL}	مسافة التوافق لغانزبورغ و لندو [m].
ρ	المقاومة الكهربائية [Ω.m].
Ψ (r)	دالة الموجة

المؤشرات

hkl	قرائن ميل

الاختصارات

BCS	نظرية باردين و كوبر و شريفر.
Bi-2212	اختصار للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
XRD	انعراج الأشعة السينية
HTS	النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة العالية.
MRI	الرنين المغناطيسي.
LTS	النواقل الفائقة التقليدية
LEVRES	مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية.
MAGLEV	قطار ماجليف
PCPDFWIN	اسم لقاعدة البيانات لبعض المركبات
OPIT	مسحوق الأكسيد داخل أنبوب
PROTO MANUFACTURING	اسم لجهاز الانعراج.
RE	الترابيات النادرة.
NMR	الرنين المغناطيسي النووي.
Sol-Gel	محلول-هلام.

الثوابت الفيزيائية

C	سرعة الضوء في الفراغ (2.997925×10^{8}m/s).
e	شحنة الالكترون (1.60219×10^{-19} c).
h	ثابت بلانك (6.62×10^{-34} j.s).
K_B	ثابت بولتزمان (1.3800664×10^{-23} j/k).
μ_0	سماحية الفراغ ($4\pi\times10^{-7}$ H/m).
ħ	ثابت ديراك (1.0541×10^{34} J.s).

المقدمة العامة

المقدمة العامة

إن ظاهرة الناقلية الفائقة مثيرة من جميع جوانبها سواءا ما يتعلق بدراستها أو ما تعلق بتطبيقاتها، و الفضل يعود في ذلك إلى سلوكها الكهربائي " صفرية المقاومة " و سلوكها المغناطيسي " الطرد التام للمجال المغناطيسي " الذي جعل منها مواد عديدة التطبيقات. فمن المعلوم أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي السبب في ضياع و فقد الكثير من الطاقة، و هي السبب أيضا في عطل الكثير من الأجهزة الكهربائية و ارتفاع حرارتها، ومن جهة ثانية، من العادة أن المجال المغناطيسي يتغلغل في جميع المواد العادية دون استثناء و هذا مالا يحدث إطلاقا في حالة الموصل الفائق في ظروف معينة. الأمر الذي بشر بتطبيقات كثيرة و متنوعة في شتى المجالات [1].

كان أول اكتشاف لهذه الظاهرة سنة 1911 م من طرف العالم الفيزيائي الهولندي Kamerlingh Onnes عند قيامه بتجربته الشهيرة التي كان يدرس فيها التوصيل الكهربائي للزئبق النقي عند درجات حرارة منخفضة جدا فلاحظ أن المقاومة النوعية للزئبق تنهار بشكل فجائي و تكاد تؤول إلى الصفر عند تبريده عند درجة حرارة سائل الهليوم 4.2 K [2]. لكن بقيت بعدها الناقلية الفائقة موضوع غامض، بسبب الظروف اللازمة للحصول على مواد فائقة الناقلية على وجه الخصوص توفير الهليوم السائل الذي كان مكلفا للغاية، لذلك أصبحت المنافسة في تحضير مواد لها درجة حرارة انتقال تقترب أكثر ما يمكن من درجة الحرارة العادية. و بهدف تحقيق هذه الغاية استمرت و توالت الأبحاث وصولا إلى عام 1988م حيث تم اكتشاف مركبات متكونة أساسا من عنصر البزموث والتي بلغت درجة الحرارة الحرجة لأحد أطواره 110 K. ولعل أحد أسباب هذه الدرجة هو تموضع ذراتها وفق بنية بلورية طبقية الأمر الذي رفع كثافة التيار الكهربائي و خفض من مقاومتها الكهربائية، بالإضافة إلى خاصية التموج لبعض ذرات هذه العائلة من المركبات داخل الخلية الأساسية و خاصة كل من البزموث و السترونسيوم والتي لها أثر محسوس على قيمة درجة الحرارة الحرجة و التي يمكن لها أن تتأثر أيضا بالعديد من العوامل منها طريقة و ظروف التحضير، التطعيم....إلخ [3].

تندرج الإشكالية هذه الدراسة في إطار ما مدى تأثير المعالجات الحرارية و التطعيم بعنصر السيريوم في مواضع البزموث على الخواص الفيزيائية و البنيوية لمركب فائق الناقلية $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ و الذي تم تحضيره بواسطة طريقة بيتشيني أحد أنواع طريقة محلول-هلام، المعروف بالطور Bi-2212 ؟

ولذلك اتبعنا خطة تضمنت ثلاثة فصول رئيسية.

- **الفصل الأول**:

خصص للدراسة النظرية للمواد فائقة الناقلية و التي قسمت إلى جزأين، الجزء الأول اختص بالتعرف أكثر عن هذه الظاهرة، أنواعها، أهم نظرياتها و تفسيرها مع إعطاء خصائصها الكهربائية و المغناطيسية و أهم استخدامات و تطبيقات هذه المواد. أما الجزء الثاني فقد تمحور على النواقل الفائقة الجديدة المتمركزة على عنصر البزموث و بنيتها البلورية.

- **الفصل الثاني**:

في هذا الفصل تم التركيز على شرح بعض طرق تحضير المركب Bi-Sr-Cu-Ca-O خاصة طريقة محلول هلام و التي تم تحضير بها العينات المدروسة، و كذلك التعرف على التقنية التي استعملت في تشخيص هذه العينات ألا و هي تقنية حيود الأشعة السينية (XRD).

❖ **الفصل الثالث**:

تضمن هذا الفصل شرح تفصيلي لخطوات و مراحل العمل التجريبي المختلفة لتحقيق أهداف الدراسة، و تم أيضا عرض مختلف النتائج التجريبية المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة ثم تحليلها و مناقشتها.

و في الأخير أختتمت الدراسة بخلاصة عامة.

مراجع المقدمة

[1] م. علي كاظم بدر، ح. خزعل عبد علي، مواد فائقة التوصيل الكهربائي ، بكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، العراق (2016).

[2] م. قاسم حسين، م. قاسم حسين، دراسة التوصيلية الكهربائية الفائقة في المواد و تطبيقات، بكالوريوس في علوم الفيزياء، جامعة القادسية، العراق (2017).

[3] م. نيد، تحضير و دراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر (9 201).

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول النواقل الفائقة و تطعيمها

1-1 المقدمة :

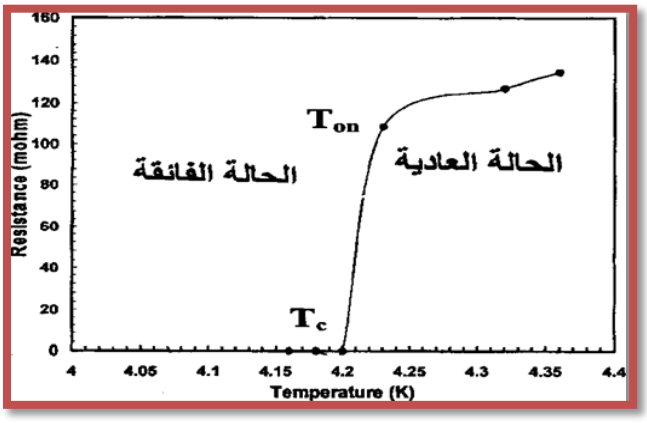
إن ظاهرة الناقلية الفائقة التي تظهر عند درجة حرارة منخفضة لبعض المواد أو العناصر فتحت طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة و ذلك لتميزها ببنية بلورية طبقية سمحت بانعدام المقاومة الكهربائية التي تنشأ أثناء عملية التوصيل الكهربائي مما يؤدي إلى ضياع و فقدان الكثير من الطاقة الكهربائية على شكل حرارة [1]. تتميز المواد فائقة الناقلية أيضا بطرد المجال المغناطيسي المطبق عليها تحت درجة حرارة معينة كما هو الحال في المواد الديامغناطيسية [2]. هاتين الميزتين جعلتا من المواد فائقة الناقلية مواد ذات تطبيقات غير محصورة بعدد. في هذا الفصل سنتطرق إلى التعرف أكثر على المواد الفائقة، خصائصها، أنواعها، تطبيقاتها و بنيتها البلورية.

2-1 الناقلية الفائقة :

1-2-1 تاريخ النواقل الفائقة :

بدأ كل شيء في عام 1911 م عند دراسة العالم الفيزيائي الهولندي كمارلين أونس (H.K. Onnes) [3] المبين في الشكل (1-1) للمقاومة النوعية لبعض العناصر الكيميائية النقية و تغيرها بدلالة درجة الحرارة، حيث لاحظ أن المقاومة الكهربائية لعنصر الزئبق النقي تنهار و تؤول إلى أقل من 10^{-5} Ω بصورة مفاجئة و سريعة بجوار درجة حرارة الهليوم السائل الذي تمكن من تمييعه سنة 1908 م، التي تعادل 4.2K (-268°C). ومن ثم أطلق على هذه الظاهرة بالناقلية الفائقة، لأن التوصيل الكهربائي يصل إلى مالا نهاية عند هذه الدرجة. بفضل هذين الاكتشافين حاز العالم أونس على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1913 م، واصطلح بعد ذلك تسمية درجة الحرارة التي تفقد عندها المادة مقاومتها و تتحول من مادة عادية إلى ناقل فائق بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature) (T_c). بينما درجة الحرارة التي تبدأ عندها المقاومة الكهربائية في الانخفاض المفاجئ سميت بدرجة حرارة بداية التحول (T_c^{onset})، كما يعرف الفرق بين درجة الحرارة الحرجة و درجة حرارة البداية بعرض الانتقال (ΔT) . كما هو موضح في الشكل (1-2).

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



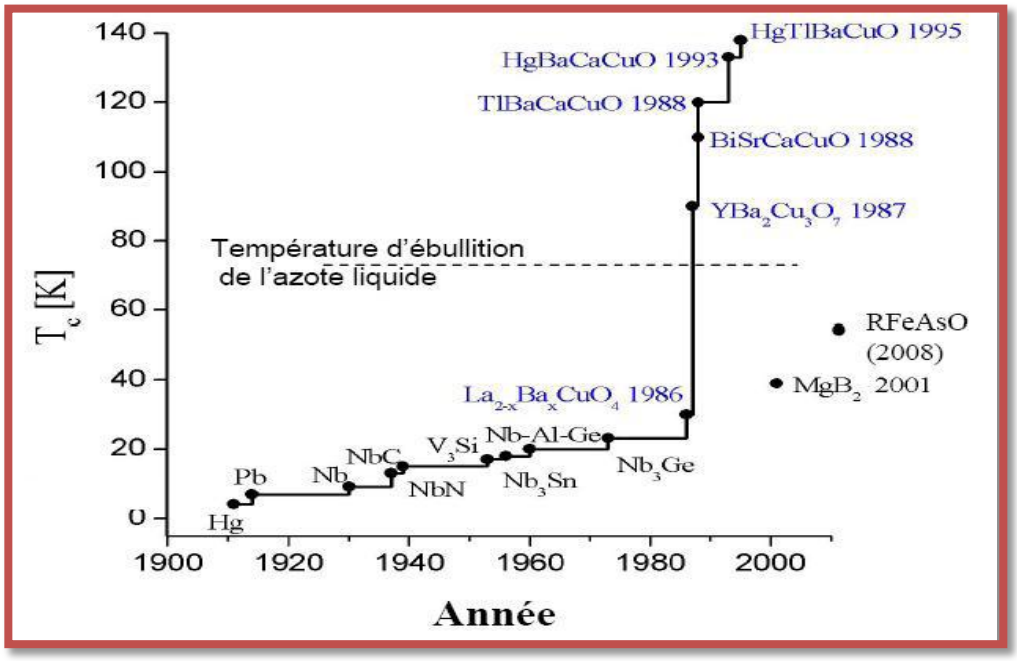
الشكل (1-2): انعدام المقاومة الكهربائية في النواقل الفائقة[4]

بعد هذا الاكتشاف انطلق العلماء في البحث عن مواد ذات درجات أعلى، إلا أن هذا البحث استمر طويلا دون كسر عتبة 10K. في أول الأربعينات اكتشف مركب النيوبيوم NBN الذي وصلت درجته الحرجة إلى حوالي 15K. واستمرت الأبحاث على ذلك النحو لمدة ثلاثين سنة تحديدا حتى سنة 1973 م أضيف مركب جديد من سبيكة الجرمانيوم و النيوبيوم (Nb_3Ge) ذو درجة حرجة تصل إلى 23K. بعد ذلك في أبريل 1986 م قام اثنين من الباحثين في شركة IBM في زيوريخ السويسرية هما جورج بدنورز و كارل ميولار [5]بتحطيم الرقم القياسي بنجاحهما في تحضير مركب سيراميكي هو $LaBa_2Cu_3O_7$ درجته الحرجة في حدود 30K و كان ذلك قفزة نوعية في سجل المواد فائقة الناقلية، استحقا بذلك هذان الباحثان جائزة نوبل ليس للقفزة في درجة حرارة التحول و لكن لأنهما فتحا المجال لتحضير مواد سيراميكية لأول مرة. كانت تلك البداية فقط فسرعان ما قاد ذلك الاكتشاف مجموعة البحث في جامعة هيوستن بالتعاون مع مجموعة مماثلة في جامعة الباما الأمريكيتين في يناير من عام 1987 م إلى استبدال عنصر اللنتانيوم La بعنصر الاريتيوم Y للحصول على السيراميك $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ وصلت حرارة التحول إلى أكثر من 90K. و التي فاقت و لأول مرة في التاريخ درجة الغليان لغاز النيتروجين التي تقدر ب 77K [6]. و بذلك صار هذا المركب السيراميكي أساسا لعدة مركبات تلته على الفور حيث قام عدد ضخم من الباحثين بدراسة ذلك الجيل الجديد من المركبات على أمل الحصول على مركبات تتحول عند درجة حرارة الغرفة.

بعد عام تقريبا تم اكتشاف المركب Bi-Sr-Ca-Cu-O ذو درجة التحول البالغة 110K [7]. ثم تلاه اكتشاف المركب Tl-Ba-Ca-Cu-O [8] في عام 1988 م والذي يفقد مقاومته الكهربائية نهائيا عند 125 K. ازدادت بذلك المنافسة و التي حولت الأنظار إلى تلك المركبات غير العادية. غير أن إضافة مركبات جديدة لم يتحقق إلا بعد عدة سنوات في حوالي 1993 م عندما أضيف مركب الزئبق Hg-Ba-Ca-Cu-O [8] و الذي يتحول عند 135K و لم تتم أي إضافة تذكر حتى يومنا هذا. في الحقيقة أن درجة حرارة التحول وصلت إلى 160K لبعض المركبات و التي منها مركبات الزئبق خاصة يحصل عليها عندما يتم تحضيرها تحت ضغوط عالية جدا.

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

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



الشكل (1-3): درجة الحرارة الحرجة و سنة اكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية [11].

1-2-2 ظاهرة الناقلية الفائقة:

1-2-2-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة:

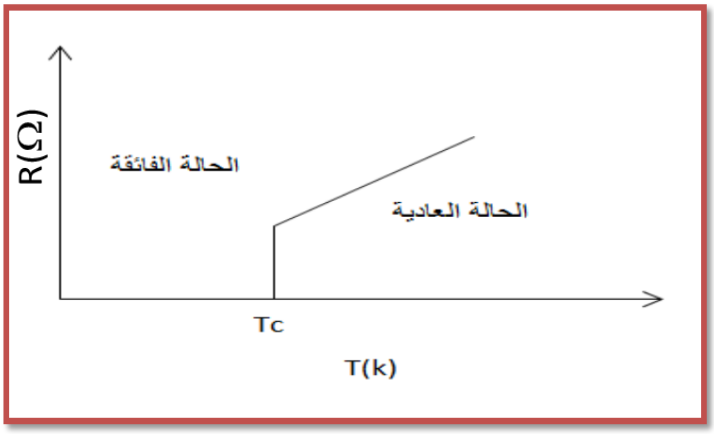
تعرف الناقلية الفائقة على أنها قدرة المعدن على نقل التيار الكهربائي دون مقاومة مع عدم ضياع الطاقة، و ذلك عند درجات حرارة منخفضة جدا تقترب من الصفر المطلق، و يظهر ذلك ابتداء من درجة حرارة تسمى بالحرجة (Tc)، كما تتميز هذه المواد بطرد المجال المغناطيسي الخارجي بواسطة مجالها المغناطيسي الذاتي المعاكس له [11] عند الوصول إلى قيمة محددة تسمى المجال الحرج.

2-2-2-1 خصائص المواد فائقة الناقلية :

تتميز الناقلية الفائقة، التي تظهر فقط تحت درجة حرارة حرجة معينة ومجال مغناطيسي معين ، ببعض الخصائص المحددة و هي :

1-2-2-2-1 الخصائص الكهربائية (انعدام المقاومة):

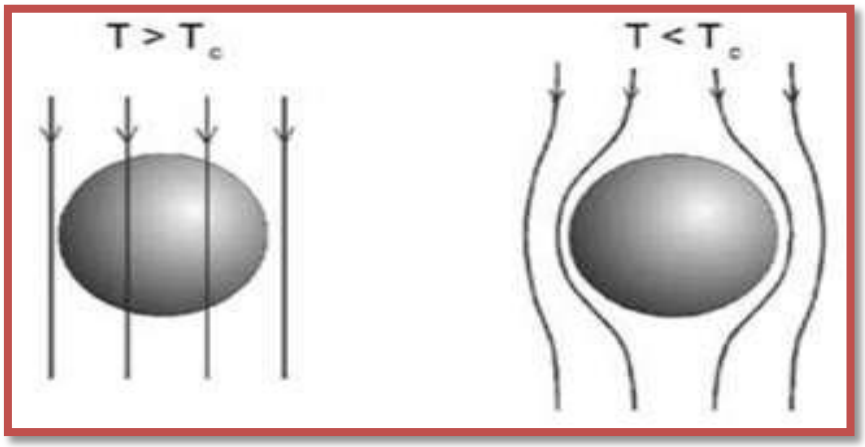
عند درجة حرارة بداية التحول (T_C^{onset}) تؤول مقاومة هذه المواد للتيار الكهربائي للصفر (Ωm $<10^{-25}$) في التيار المستمر، و هي الظاهرة الأكثر إثارة للاهتمام لتعلقها بنقل الطاقة الكهربائية. يبين الشكل (4-1) تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة [12].



الشكل (1-4): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة [12]

2-2-2-2-1 الخصائص المغناطيسية (المغنطة):

تتميز المواد فائقة الناقلية أيضا بالرفض الكلي للمجال المغناطيسي تحت درجة الحرارة الحرجة عند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي عليه حيث يطرد هذا الأخير من العينة، أي أنها تعكس المجال المغناطيسي مهما ضعفت شدته. يمكن تفسير ذلك انه إثناء انتقال المادة من الحالة العادية إلى حالة فائقة الناقلية فإنها تنشأ خلال العملية تيارات سطحية تؤدي إلى إلغاء المجال المغناطيسي داخل الموصل وعليه ينشأ تأثير مغناطيسي عكسي على أي جسم مغناطيسي يقترب من الناقل وهو ما يسمى بفعل مايسنر (Effet Meisner)، هذا السلوك المغناطيسي يميز المواد فائقة الناقلية عن المواد الناقلة المثالية [10]. يبين الشكل (1-5) سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية و الحالة فائقة الناقلية .

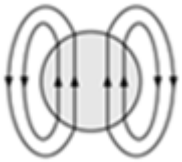
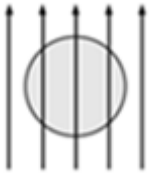
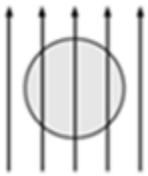
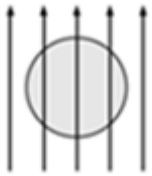


(أ) :الحالة فائقة الناقلية. (ب) : الحالة العادية.

الشكل (1-5):سلوك المجال المغناطيسي. [13]

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

الجدول (1-1): مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي و ناقل فائق [10].

التبريد ونزع المجال المغناطيسي بالتدريج ←			
$T<T_c$ $B_e=0T$	$T<T_c$ $B_e\neq0$ T	T=300K $B_e\neq0$ T	
			**ناقل مثالي ($\rho=0$)**
			**ناقل فائق الناقلية مثالي ($\rho=0, \chi=-1$)**

هذه الخصائص تعني انه ظهور الناقلية الفائقة هي مرحلة ديناميكية حرارية.

1-2-2-2-3 المقادير الحرجة :

تتميز ظاهرة الناقلية الفائقة بقيم محدودة تعرف بالمقادير الحرجة تحكم و تؤثر على الحالة فائقة الناقلية وهي :

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

1-2-2-2-3-1 درجة الحرارة الحرجة T_c :

تعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها القيمة التي تحتها يحدث التحول من الحالة الاعتيادية للمادة إلى حالة الناقلية الفائقة. وهي اقل من 23 K للمواد التي تعرف بدرجة حرارة حرجة منخفضة (LTS) و في حدود 100K وأكبر منها للنواقل الفائقة المعروفة بالنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية (HTS) [10] .

تتغير قيمة درجة الحرارة الحرجة تبعا للعوامل 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 التوصيل هي درجة حرارة موحدة تقدر ب 203 °C-. ولكن بعد إجراء التجارب اتضح أن درجة التحول تختلف باختلاف المادة الناقلة فمثلا الزئبق يصل إلى المقاومة الصفرية في درجة حرارة تقدر ب 268°C -، وهو ما غير المفهوم العام للنواقل وفتح المجال للبحث عن مواد يمكن أن تصل مقاومتها الصفرية في درجة حرارة الغرفة 25° C مما يمكننا في استخدامها في مجالات كثيرة [14].

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

تعتبر قيمة المجال المغناطيسي الحرج بمثابة المقدار الحرج الثاني الذي يميز المواد فائقة الناقلية و هو القيمة التي إذا تجاوزها الحقل المطبق تختفي على أثره الناقلية الفائقة و تعطى عبارة الحقل المغناطيسي داخل المادة من خلال العلاقة التالية [2] :

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

حيث :

μ_0 : هي السماحية المغناطيسية في الفراغ.

H : هو المجال المغناطيسي داخل المواد.

M : هي المغنطة.

1-2-2-2-3-3 كثافة التيار الحرج J_c :

تعد كثافة التيار الحرج أحدى أهم خصائص النواقل الفائقة على صعيد التطبيقات الهندسية فمعظم تطبيقات القدرة العالية تقتضي أن يتحمل الناقل الفائق كثافات تيار هائلة جدا قد تصل في أحيان كثيرة إلى عدة $GA.cm^{-2}$ [10] و هي تعرف على أنها كثافة التيار التي عند تجاوزها تفقد المادة خصائصها فائقة الناقلية.

إن التيار اللازم لإحداث مجال حرج Hc عند سطح ناقل فائق على شكل اسطوانة طويلة ذات نصف قطر وتحمل تيارا كليا بمقدار I_c يحسب بالعلاقة التالية [14] :

$$I_C = 2\pi R H_C \qquad (2-1)$$

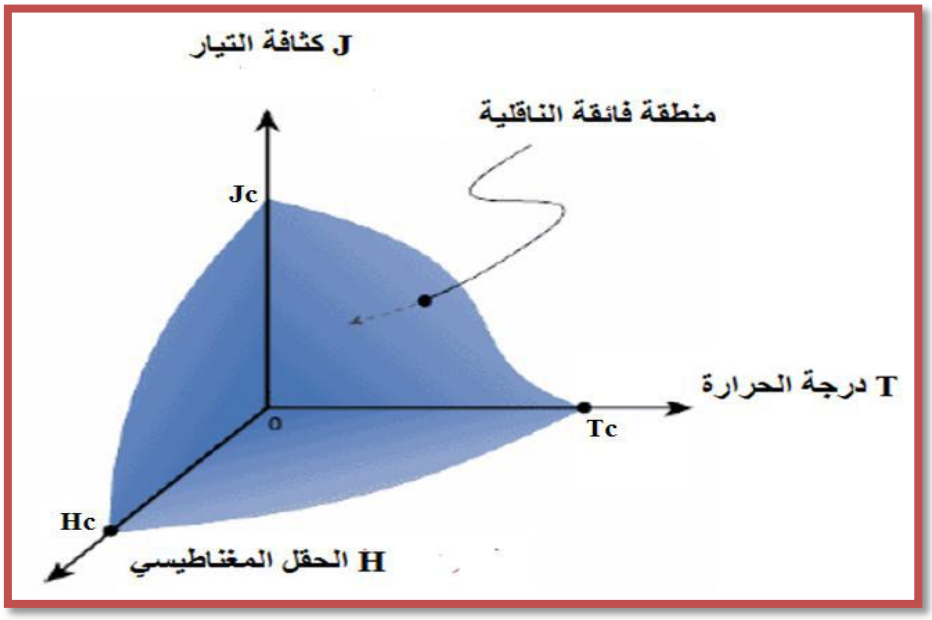
إذا يتمركز التيار فقط ضمن طبقة سطحية رقيقة يساوي سمكها عمق الاختراق λ_L.

1-2-2-2-4-3 السطح الحرج S_c :

يمكن للناقل الفائق أن يفقد تأثير مايسنر في الحالات التالية:

- إذا تجاوزت درجة حرارته درجة الحرارة الحرجة (T_C).
- إذا تجاوز المغناطيسي الخارجي المطبق قيمة حرجة (H_C) .
- إذا فاقت كثافة التيار داخله كثافة التيار الحرج (J_C).

هذه المعايير الثلاثة (T_C)، (Hc) و (Jc) تمكن من تحديد المجال فائق الناقلية و الذي بعده يعود إلى الحالة العادية كما هو مبين في الشكل (1-6) [15].



الشكل (1-6) : يمثل السطح الحرج الذي يحد منطقة فائقة الناقلية [15].

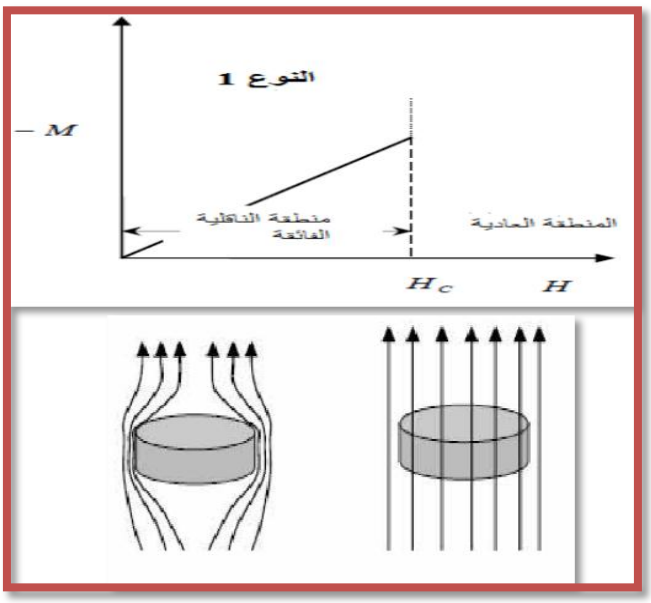
1-2-2-3 أنواع النواقل الفائقة :

تنقسم النواقل الفائقة حسب درجة حرارتها الحرجة إلى نوعين. مواد فائقة الناقلية منخفضة درجة الحرارة (Low Temperature Superconductor) و اختصارا (LTS) و تسمى أيضا المواد فائقة الناقلية التقليدية مثل الزئبق و تمتاز بانخفاض درجة حرارتها الحرجة. ومواد فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة (High Temperature Superconductor) و اختصارا (HTS) تسمى أيضا المواد فائقة الناقلية الجديدة مثل المركبات $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ و $LaBa_2Cu_3O_7$ و $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ وغيرها.

1-2-2-3-1 النواقل الفائقة من النوع الأول (Type I):

يتميز بحقل مغناطيسي حرج Hc واحد. و من خصائصها رفض المجال المغناطيسي الخارجي تماما حتى الوصول إلى قيمة المجال المغناطيسي الحرج Hc، لكن تختفي خاصية الطفو تماما و بشكل آني بعد بلوغ و تجاوز هذه القيمة مباشرة [10,1]. يمكن للمجال المغناطيسي أن يخترق سمكا في الناقل الفائق يسمى مسافة الاختراق للندن λ_L و التي تنشا فيها التيارات الفائقة [12]. بعد ذلك لا يعود الناقل إلى النقل الفائق مرة أخرى إلا بعد تسخينه فوق درجة تحوله ثم تبريده ثانية.

سلوك هذا النوع من النواقل الفائقة بسيط لأن هناك حالتين فقط كما يبينه الشكل (1-7) و هما الحالة العادية التي تتوافق مع مميزات القيمة العالية من المقاومة الكهربائية و الحالة فائقة الناقلية التي تتميز بمقاومة صفرية و الديامغناطيسية مثالية للناقل الفائق [12].



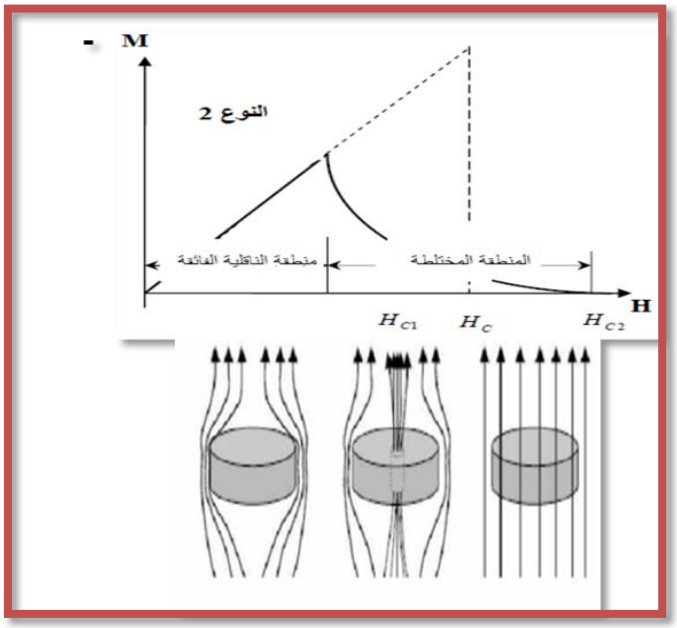
الشكل (1-7) : منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول [1,16] .

هذا النوع من المواد غير ملائم لكثير من التطبيقات التي تحتاج إلى تيارات عالية، إذ أن تلك التيارات سوف تعود على الناقل بالسلب و تهدم خاصية الناقلية الفائقة. سبب آخر يعود إليه محدودية تطبيقات هذا النوع من المواد و هو ارتفاع تكلفة التبريد بالإضافة إلى أن هذه المواد محدودة في قيمة المجال المغناطيسي، فهي لا تتجاوز 0.2 Tesla [10,12] .

1-2-2-3-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني (Type II)

يختلف هذا النوع من النواقل تماما عن النوع الأول فالناقلية الفائقة لا تفقد بشكل مباشر و مفاجئ ، إذ انه يملك مجالين مغناطيسيين حرجين H_{C1} و H_{C2} كما يوضحه الشكل (1-8). إذا تجاوزت قيمة المجال المغناطيسي المسلط قيمة H_{C1} و لم تتجاوز قيمة H_{C2} يقل التمغنط و يكون الاختراق جزئي للناقل و لن يتحول الموصل إلى الحالة الاعتيادية، بل سيصل إلى حالة جديدة تسمى الحالة المختلطة (Mixed State) [1]، و هذا بسبب تكون بؤر تسمى دوامات (Vortex) موزعة بصورة منتظمة على طول و عرض الناقل بحيث يمر خط مغناطيسي واحد فقط من خلال كل دوامة [16].

أما إذا حدثت زيادة في المجال الخارجي بصورة كبيرة و تجاوزها لقيمة H_{C2} فسيتحول الناقل إلى الحالة الاعتيادية، لأن المجال سيخترقه بصورة كلية [1].



الشكل (1-8): منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني [1,16].

إن النواقل الفائقة من هذا النوع هي في الأساس عبارة عن سبائك أو معادن لها مقاومة عالية في الحالة الطبيعية و حقول حرجة عالية تتناسب مع العديد من الاستخدامات العملية، خاصة في مجال الهندسة الكهربائية [11].

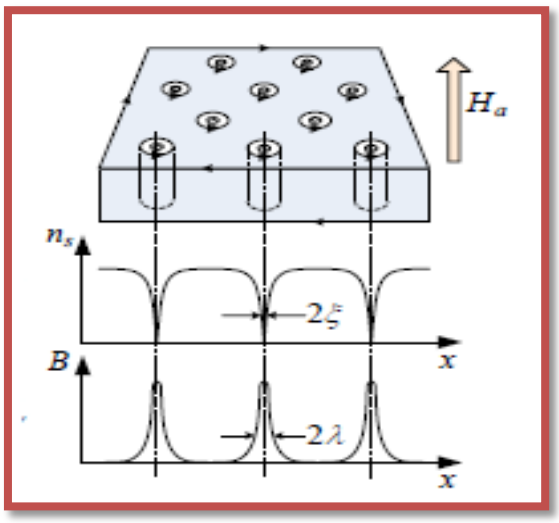
1-2-3-2-2-1 بنية الدوامات :

كما أسلفنا فإن مواد النوع الثاني من النواقل الفائقة تتميز بخصائص متمثلة في حالتها المختلطة مما جعل منها المواد الأكثر دراسة سواء في مجال الفيزياء الأساسية أو التطبيقية .

بين الفيزيائي أبريكسوف [17] 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 (1-8). تتكون الدوامة من قلب نصف قطره (T) ξ و الذي يشبه أسطوانة، وحوله تحوم تيارات فائقة وفق أسطوانة ثانية قطرها λ [16].

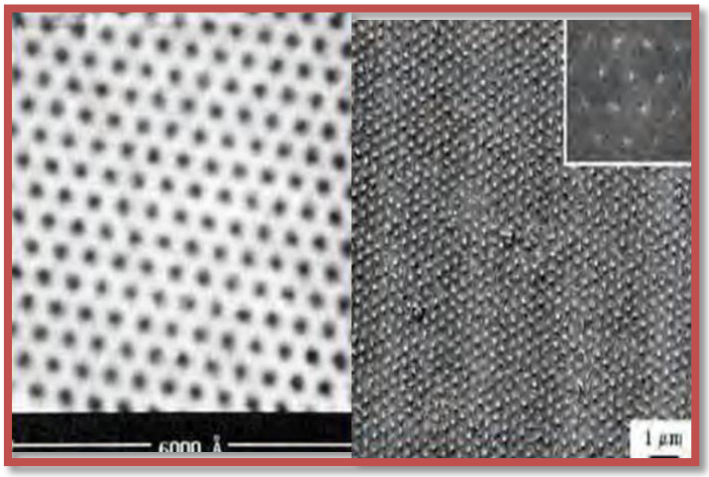
الشكل (1-9) : رسم توضيحي لبنية الدوامة [17].

تتوزع الدوامات على شكل شبكة مثلثيه كما هو مبين في الشكل **(1-10)** .



الشكل (1-10) : يمثل توزع الدوامات في الحالة المختلطة بدلالة λ و ξ [18].

يمثل الشكل **(11-1)** صورة بالمجهر الالكتروني عالي الدقة شبكة أبريكوسوف لتوزيع الدوامات في الناقل الفائق من النوع الثاني.



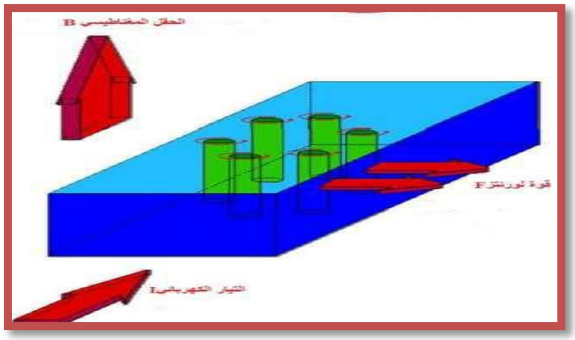
الشكل (11-1) : شبكة أبريكسوف لدوامات ناقل فائق كلاسيكية من النوع الثاني [19].

يتناسب عدد البؤر الطبيعية تناسبا طرديا مع المجال المغناطيسي الخارجي ابتداء من القيمة H_{C1}، تستمر الزيادة حتى يغطي المجال الناقل بكامله محولا إياه إلى ناقل عادي عند المجال الحرج الثاني H_{C2}. يكون هذا المجال كبير جدا مقارنة بالمجال الحرج للنواقل من النوع الأول.

إن جميع الخواص المميزة للنقل الفائق تظل موجودة أثناء الحالة المختلطة، و تستمر حتى الوصول إلى مجالات عالية جدا، و بالمقابل نجد أن الدوامات تبدأ في الحركة عندما يمر تيار بقربها بسبب قوة لورنتز محدثة ضياعا في الطاقة، و لذلك نلجأ إلى ضرورة تثبيت هذه الدوامات [17, 10].

1-2-2-3-2-2- تثبيت الدوامات:

تنتج قوة لورنتز تيار يعرف بالتيار الحرج I_c. إذا كانت قوة لورنتز تفوق عطالة الدوامة فهذه الأخيرة ستبدأ في التحريك كما يبينه الشكل (12-1). الذي يترتب عنه انهيار النقل الفائق، و لتجنب 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 و تكون أكثر فاعلية عندما تكون أبعاد هذه العيوب بنفس رتبة أبعاد الدوامة و بما أن شكل شبكة توزيع الدوامات هو مثلثي فانه يكفي تثبيت البعض منها حتى تثبت كلها.



الشكل (12-1): يمثل حركة الدوامات في النواقل الفائقة [17] .

1-2-2-4 النظريات المتعلقة بالناقلية الفائقة:

1-4-2-2-1 نظرية الإخوة لندن :

تعد هذه النظرية أول نظرية تشرح ظواهر الناقلية الفائقة، حيث افترض الإخوة لندن أن كثافة التيار تتناسب مع الكمون للمجال المغناطيسي المحلي بالعلاقة [10] :

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

هذه العلاقة تؤدي إلى أول معادلة للندن :

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\lambda L^2\ \mu 0}\ \vec{B} \qquad (4-1)$$

μ_0 : السماحية في الفراغ.

λ_L : عمق الاختراق للندو.

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

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda L^2}\ \vec{B} \qquad (5-1)$$

يشير حل هذه المعادلة الأخيرة إلى وجود مجال مغناطيسي مستمر يعمل على اختراق الناقل الفائق و ذلك في حدود المسافة λ_L و الذي يعتمد على كثافة الالكترونات فائقة الناقلية (n_s)، ودرجة الحرارة T و الحقل المغناطيسي H، و الكتلة (m) و شحنة الإلكترون (q). كما تبينه العلاقة التالية [10] :

$$\lambda_L(T, H) = \sqrt{\frac{m}{\mu 0\ ns(T.H) q^2}} \qquad (6-1)$$

2-4-2-2-1 نظرية غانز بورغ - لندو :

في عام 1935م، كتب الإخوة لندن معادلات الكهرومغناطيسية لوصف التيارات المستمرة وأثر مايسنر لحالة الناقلية الفائقة للمادة. و في عام 1950م سجل عنصر النيوبيوم درجة الحرارة 9 K، مما ساعد العالمان من إكمال العمل و شرح خصائص النواقل الفائقة [1] .

وصف العالمان حالة الناقلية الفائقة كأنها حالة منظمة من الالكترونات المكثفة جزئيا في مائع دون احتكاك. وقد أعطت هذه النظرية تعريف لدالة الموجة Ψ (r)، وهي أن مربعها Ψ^2 (r) يمثل كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (الكترونات أزواج كوبر) و التي تعبر عليها العلاقة الموالية :

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

و قد تم في هذه الدراسة أيضا التعريف بالمقدار K و يسمى بمعامل جيزنبير-- غلاندو[20]، بحيث يعطى بالعلاقة التالية:

$$\mathrm{K} = \frac{\lambda_{\mathrm{L}}}{\xi} \qquad (8-1)$$

يمكن من خلاله التمييز بين النوع الأول والثاني. فإذا كان $K < 1/\sqrt{2}$ فإن الناقل الفائق هو من النوع الأول.

وأما إذا كان $K > 1/\sqrt{2}$ فإن الناقل هو من النوع الثاني[17] .

حيث

λ_{L}: عمق الاختراق للندو.

ξ : تمثل مسافة التوافق.

بينت أيضا هذه النظرية أن للنواقل الفائقة مقدارين هامين هما:

1-2-4-2-2-1 مسافة التوافق :

تعرف على أنها المسافة الفاصلة بين المنطقة العادية و الفائقة الناقلية عندما يكون الناقل في الحالة المختلطة كما يبينه الشكل (1-13) [16]. كما أنها تمثل البعد المكاني لزوج كوبر (الناقلية الفائقة)، و هو أيضا الحد الأدنى للطول الذي يمكن للناقلية الفائقة أن تتلاشى حتى تختفي. أبعاد ξ لا تتعدى بعض النانومترات و تعطى بالعلاقة التالية[10] :

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

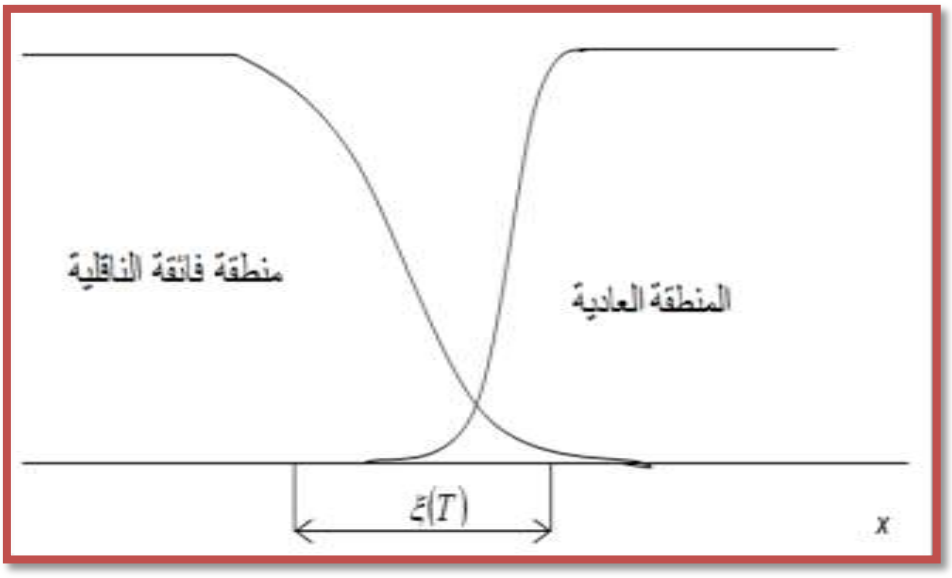
حيث

v_F : سرعة فيرمي.

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

كما أن هذه المسافة تتغير بدلالة درجة الحرارة وفق علاقة غانز بورغ و لندو كالتالي [16] :

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



الشكل (1-13): مسافة التوافق بين المنطقة العادية و الفائقة الناقلية [1].

1-2-2-4-2-2 عمق الاختراق:

يعرف عمق الاختراق λ بالطول الذي يمكن أن يغير من الحث المغناطيسي في مادة فائقة الناقلية، و ذلك عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي، الذي تتناقص قيمته خلال اختراقه للناقل الفائق ابتداء من سطح هذا الأخير إلى أن ينعدم بعد مسافة معينة داخله، هذه المسافة تعرف بعمق الاختراق و يرمز لها بالرمز λ_L، كما يسمى أيضا بطول لندن و في هذه الطبقة ستنشأ التيارات السطحية التي تكون الحقل المضاد حيث يكون مقداره بين بضع عشرات و بضع مئات من النانومتر [17]. ويعطى عمق الاختراق بالعلاقة التالية:

$$\lambda_L = \frac{C}{e}\left(\frac{m}{4\pi n}\right)^{1/2} \qquad (11-1)$$

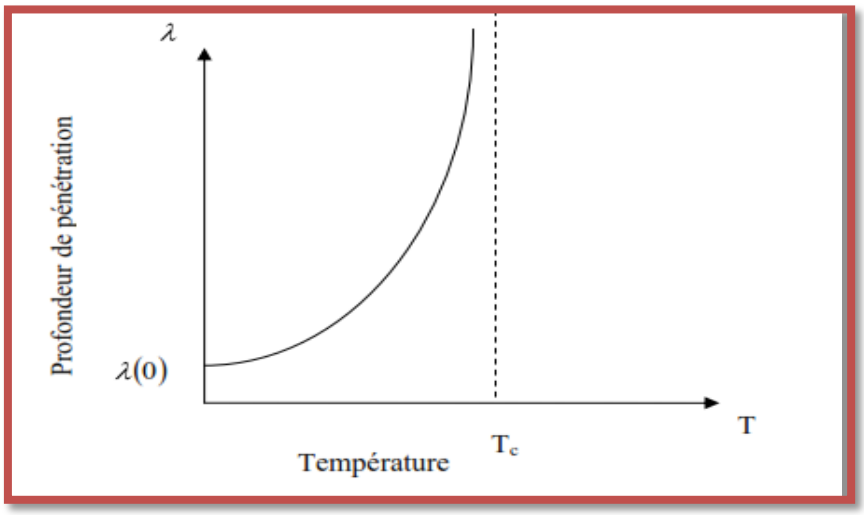
حيث n : تمثل تركيز حاملات الشحنة كثافة الالكترونات التي تتغير بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة :

$$n = n_0\left(1 - \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{Tc}}\right)^{-1/2} \qquad (12-1)$$

و يرتبط عمق الاختراق بدرجة الحرارة بعلاقة لندو :

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

يمكن تمثيل هذه العلاقة في الشكل (1-14).



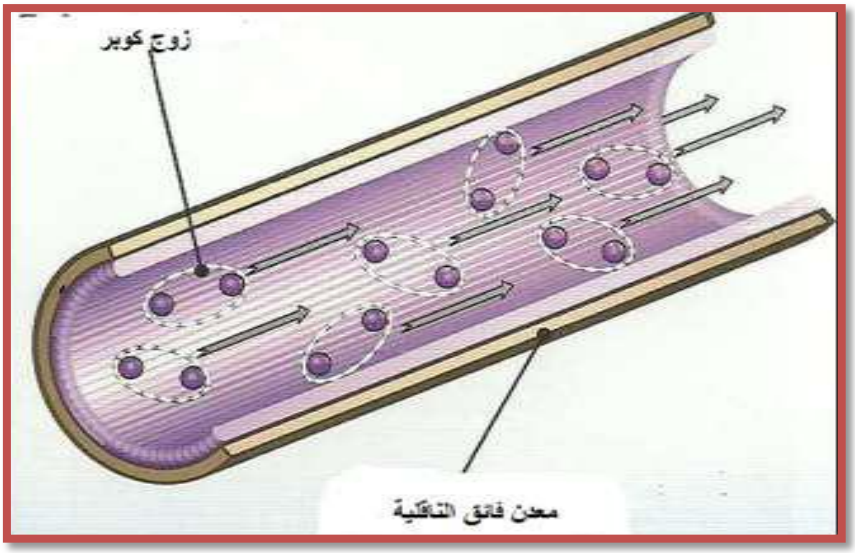
الشكل (1-14) : منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T [16].

3-4-2-2-1 نظرية ال BCS :

هي نظرية وضعت من طرف العلماء " Bardeen" ، "Cooper" و "Schrieffer" الشكل (15-1) سنة 1957 فاختصرت بهذا الاسم BCS [20]، و هي أول نظرية ميكروسكوبية للناقلية الفائقة، فسرت الناقلية الفائقة التقليدية.

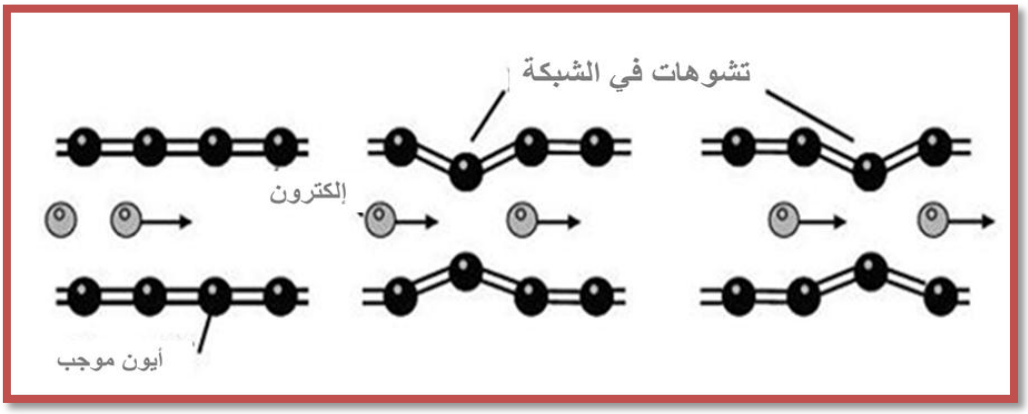
الشكل (15-1) : العلماء Bardeen ، Cooper و Schrieffer [20].

المبدأ الأساسي لهذه النظرية يقوم على التفاعل الضعيف بين الفونون (اهتزاز الشبكة البلورية) و الإلكترون، الذي تعتمد عليه نظرية تكوين أزواج كوبر الالكترونية نسبة إلى العالم كوبر، وقد أشارت إلى أن هناك قوى ترابط تنشا بين الالكترونات في المواد فائقة الناقلية بحيث يحدث تجاذب بين الإلكترون و نظيره عن طريق الشبكة البلورية لتكوين ما يسمى بأزواج كوبر[20] الشكل(1-16).



الشكل (16-1): رسم توضيحي لأزواج كوبر الإلكترونية [21].

يفسر ذلك على أنه عندما يمر الإلكترون الأول بين الأيونات فانه و لزمن قصير جدا يؤدي إلى انجذابها إليه فيجعلها متقاربة من بعضها مما يؤدي إلى زيادة تركيز الشحنة الموجبة لحظيا في المنطقة. أي جعلت هذا الإلكترون محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة بحيث تكون اكبر من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، و بذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما كما في الشكل (1-17)، وهذا ما يطلق عليه حسب النظرية الكمية بمبدأ تبادل التفاعل من خلال الفونون [1].



الشكل (1-17): الشبكة البلورية [22].

إن زوج الالكترونات يعتبر بوزونا ذو السبين الصحيح، و عليه فإنه يخضع لقواعد إحصاء بوز-اينشتاين و وجودها في هذه الحالة يمكنها من الحركة في البلورة دون احتكاك.

إن وضع الأزواج الالكترونية يجعل الشبكة لا تؤثر في حركتها على الإطلاق و بالتالي فهي تتحرك دون مقاومة، مما يسبب حصول ظاهرة الناقلية الفائقة بمجرد التبريد إلى درجة حرارة معينة تنقسم الالكترونات إلى جزء عادي و جزء فائق، و بالتالي تتكون فجوة في طاقة الناقل بين الحالات التي تحتوي على الأزواج الالكترونية و الالكترونات العادية. تعد هذه الفجوة E_g ميزة خاصة بالنواقل الفائقة. كما تتكون فجوة في الطاقة بين الحالات المملوءة تماما بالإلكترونات و بين الحالات الفارغة، و تتنبأ نظرية "BCS" بعلاقة تربط طاقة الفجوة E_g و بدرجة التحول للناقل عند الصفر المطلق و هي [16] :

$$E_g = 3.53\, K_B\, T_C \qquad (14-1)$$

حيث K_B : ثابت بولتزمان

وتعد هذه العلاقة من أهم ما تحدثت عليه هذه النظرية التي تنص على أن طاقة الفجوة مرتبطة مباشرة بالدرجة الحرجة، كما يوجد علاقة أخرى تبين قيمة المجال المغناطيسي الحرج للنواقل الفائقة و التي تكتب كالتالي [16] :

$$H_C(T) = H_C(0)\left[1-\alpha\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \qquad (15-1)$$

حيث α : ثابت

$H_C(0)$: المجال الحرج عند الصفر المطلق.

3-1 تطبيقات النواقل الفائقة :

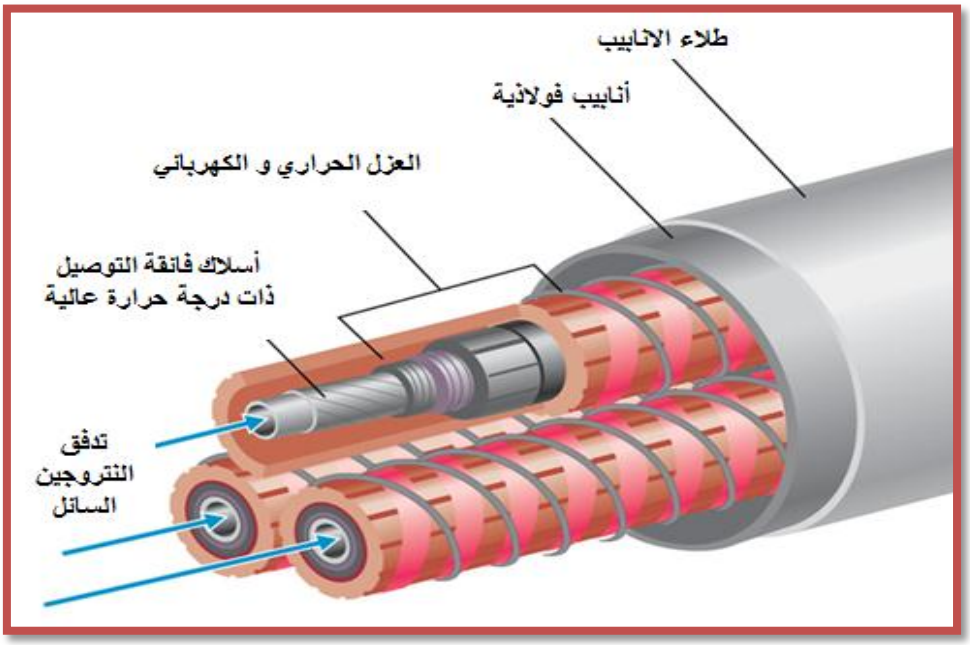
إن اكتشاف مواد فائقة الناقلية الكهربائية عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا جعلها تدخل في تركيب العديد من التطبيقات في مختلف المجالات التكنولوجية و ذلك حسب خصائصها الكهربائية و المغناطسية و نذكر منها ما يلي:

1-3-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية :

تعبر المقاومة المعدومة للمواد فائقة الناقلية أحد أهم العوامل لاقتصاد الطاقة وعدم ضياعها و لذلك أهم التطبيقات التي تستغل هذه الخاصية هي:

1-1-3-1 كابلات القدرة :

لقد وجد أن المواد فائقة الناقلية تتحمل تيارات كهربية عالية مما أدى إلي تصنيع كابلات من المواد الفائقة كما يوضحه الشكل (1-18) بحيث تستطيع هذه الكابلات من حمل تيارات كهربية تصل إلي خمسة أضعاف ما يتحمله كابل من النحاس بنفس الأبعاد والمواصفات، مما جعلها تتمكن من نقل الطاقة من مكان لأخر بدون أي فقد يذكر [23].



الشكل (1-18) : يمثل الكابلات من مواد فائقة الناقلية[23].

1-3-1-2 الآلات الكهربائية :

استخدام المواد فائقة الناقلية في الآلات الكهربائية يزيد من المجال المغناطيسي و تحسين الإنتاج مع الكفاءة المتزايدة لنفس القوة و انخفاض في الخسائر بالإضافة الى انخفاض الوزن و الحجم، وبالتالي يسهل تطوير المحركات فائقة التوصيل في التطبيقات المدمجة [24].

1-3-2 تطبيقات الخصائص المغناطسية :

قدرة الموصلات الفائقة على طرد المجالات المغناطسية جعلتها تستعمل في مجالات كثير منها:

1-2-3-1 تطبيقات الطبية :

تستعمل النواقل الفائقة في مجال التصوير الإشعاعي كالتصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) كما يوضحه الشكل (1-19) و الرنين المغناطيسي النووي (NMR) [24].

الشكل (1-19) :جهاز MRI [23].

1-2-3-2 المغناطيس الفائق:

تستخدم المواد فائقة الناقلية في تصميم المغناطيس الفائق بحيث يتم تبريد المغناطيس الفائق في الهليوم السائل و تكون المقاومة الكهربائية للملفات مساوية للصفر مما يجعل الطاقة المفقودة مساوية للصفر حتى عند تسخين الأسلاك ومن هنا فإن مصدر تيار منخفض يكون مناسب لمرور التيار بشرط المحافظة على درجة حرارة الهليوم السائل وبالتالي فإنه يمكن الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من النواقل بعشرات المرات [25].

1-3-2-3 القطار الفائق :

القطارات الحديثة والتي يطلق عليها اسم MAGLEV بنيت فكرة تصميم هذه القطارات على خاصية طرد المجال المغناطيسي للنواقل الفائقة، حيت تطفو أو تعوم عجلات القطارات المصنوعة من المواد فائقة على مغناطيس فائق شديد وبالتالي ينعدم الاحتكاك بين عجلات القطارات و القضبان مما يساعد في زيادة السرعة القطارات ولذا سميت بالقطارات العائمة أو الفائقة، والتي تصل سرعتها لأكثر من 550 Km في الساعة كما يبينه الشكل (1-20) [25].

الشكل (1-20) :قطار MAGLEV[25].

1-4- مركبات النظام Bi_Sr_Ca_Cu_O :

إن اكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة العالية لأكاسيد النحاس فتح طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، حيث اكتشف عائلة جديدة تحوي أساسا على عنصر البزموث (Bi) تعرف اختصارا بعائلة BSCCO، مجموعة المركبات لهذا النظام تتميز بالصيغة الكيميائية العامة التالية [26] :

$$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$$

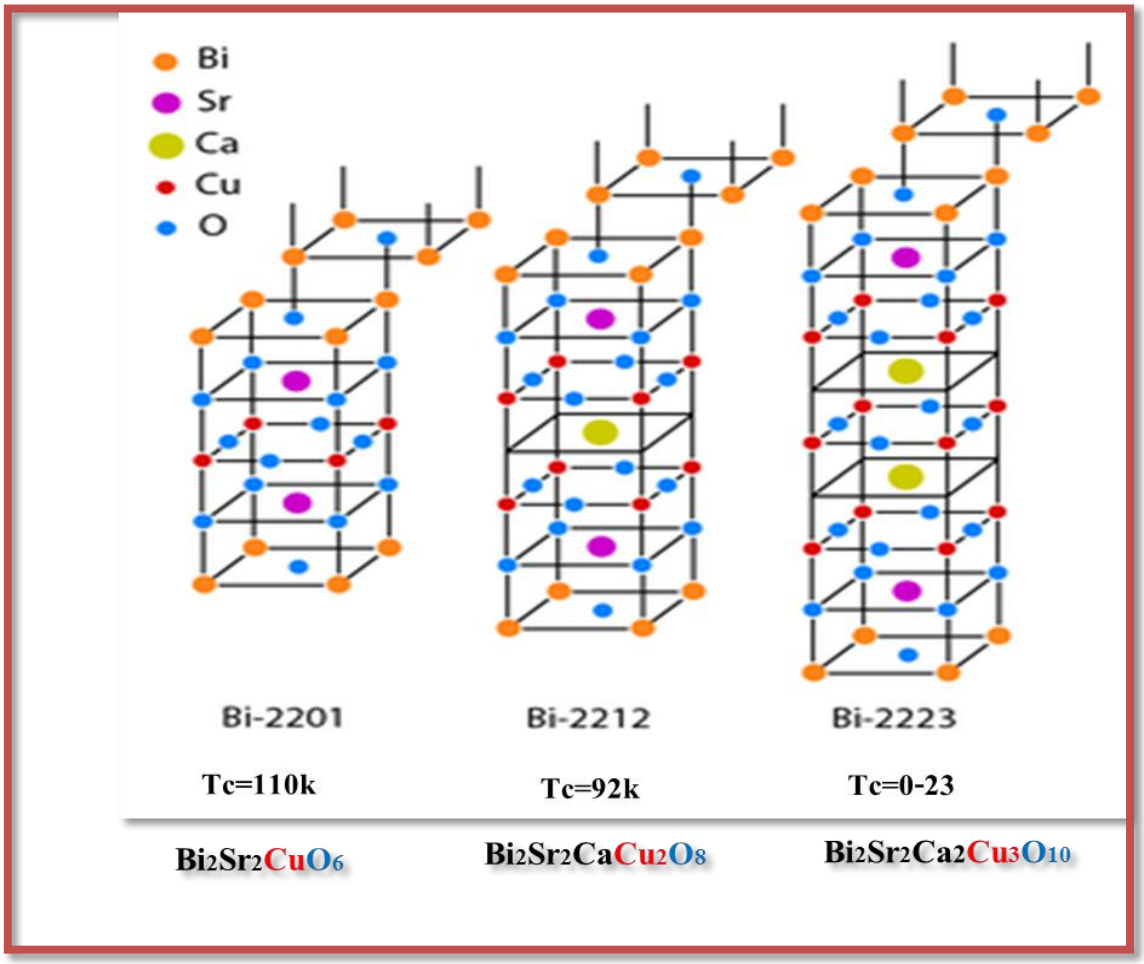
حيث :

d: قيمة الحيود عن الستوكيومترية.

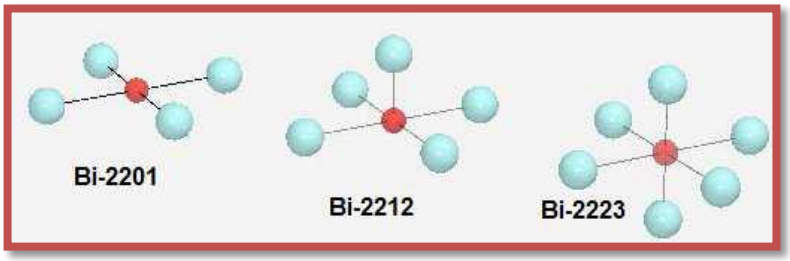
n : 1، 2 او 3 يمثل عدد النحاس في الشبكة الأولية ويوافق الأطوار Bi-2201، Bi-2212 ، Bi-2223.

يوضح الشكل(1-21) المستويات CuO_2 متعاقبين بواسطة مستوى مكون من ذرات الكالسيوم (Ca) التي لا تحتوي على الأوكسجين و يكون عددها حسب n، كما تكون هذه الأخيرة محصورة بين مستويات SrO و التي بدورها تكون محصورة بين مستويات BiO.

بنية متعددات الوجوه المكونة من ذرات النحاس وذرات الأكسجين اعتماد على عدد هذه الأخيرة إما ثمانية أو هرمية أو مربعة كما في الشكل (1-22) [27].



الشكل (1-21) :البنية البلورية لأطوار العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ [26].



الشكل (1-22) :بنية متعددات الوجوه النحاسية لكل طور [27].

هذه المركبات التي تنتمي للنظام Bi-Sr-Ca-Cu-O تشمل طورين لهما أهمية كبيرة و هما :

- الطور $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ ذو درجة حرارة حرجة Tc=110K الذي يرمز له بالرمز Bi_2223.
- الطور $Bi_2Sr_2Ca\ Cu_2\ O_{8+d}$ ذو درجة حرارة حرجة Tc=92 K الذي يرمز له بالرمز Bi_2212.

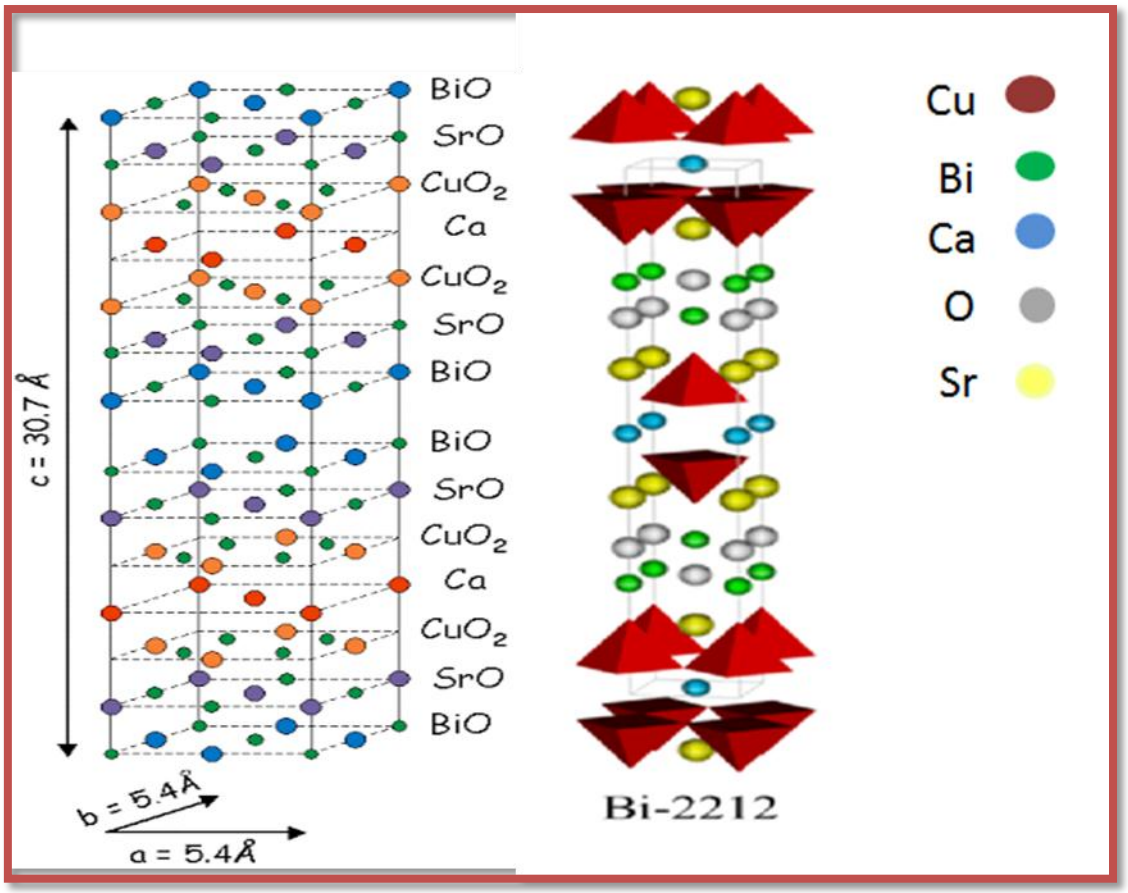
بنية هذه الاطوار تختلف حسب عدد المستويات CuO_2 و هي مسؤولة عن الناقلية الفائقة حيث تتناقص المسافة بين الطبقات مع الزيادة عدد هذه المستويات، وتلعب دور قنوات لنقل الشحنات التي تزود هذه الأكاسيد بالحاملات الفائقة [28].

الجدول (1-2): بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ [29].

الطور	النظام البلوري	الزمرة البلورية	ثوابت الشبكة (A°)
Bi-2201	أحادي الميل	'A 2/a'	a=5,3869(5);b=5,3874(4);c=24,579(3)
Bi-2212	معيني قائم	'Am 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

1-4-1 البنية البلورية للطور Bi-2212 :

يتكون التركيب البلوري للطور Bi-2212 من تعاقب للمستويات BiO /SrO /SrO /BiO مفصولة بمستويات $CuO_2/Ca/CuO_2$ و التي يتم ترتيبها بالتناوب على المحور Zمشكلة ثابتة الشبكة c [27] كما يوضحه الشكل (1-23).



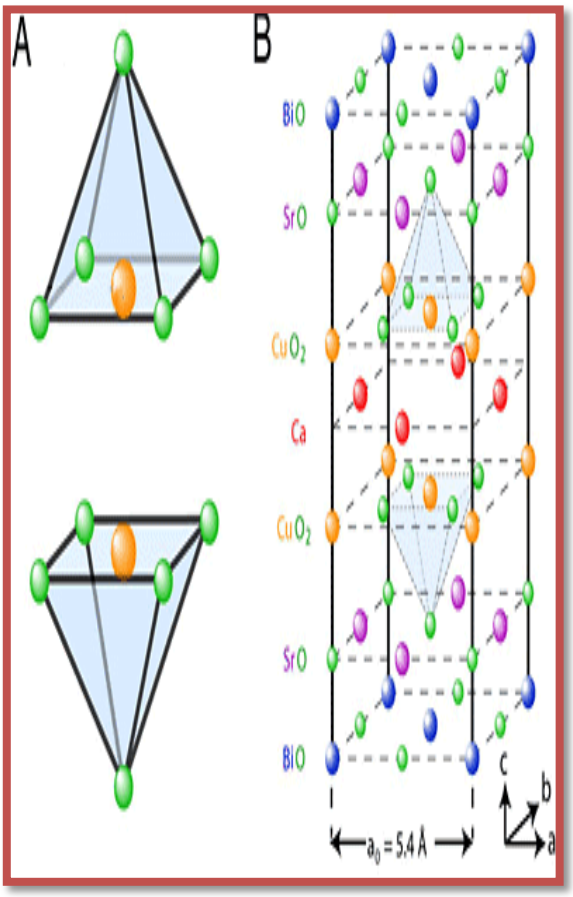
الشكل(1-23): توزيع المستويات الذرية في بنية الطور Bi-2212 [30]

تحديد بنية هذه المركبات صعب جدا نظرا لصعوبة فصل الأطوار الثلاثة في نفس العينة بعد عمليات التحضير عموما، لذلك فان ظروف التحضير تلعب دورا هاما في الحصول على عينات تحوي طورا واحدا نقيا.

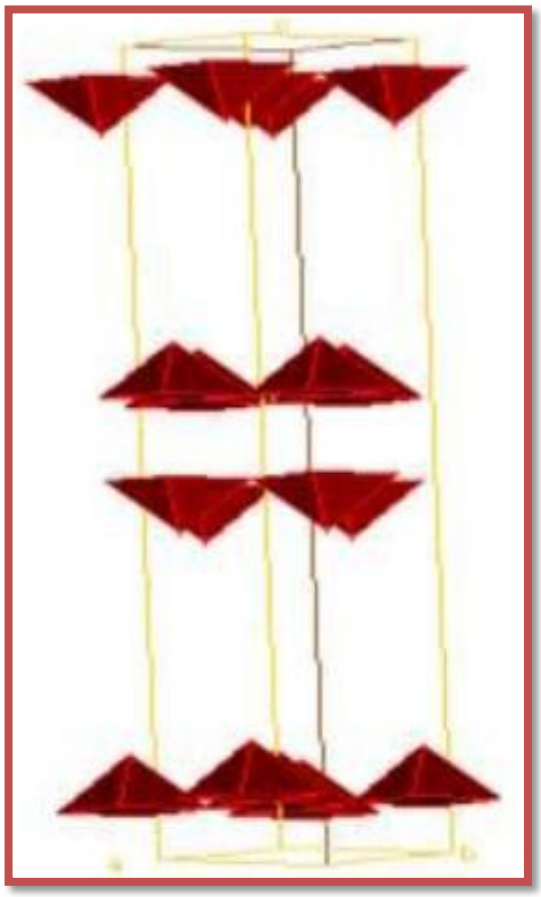
الجدول (1-3): إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2212 [31].

الذرات	الأيون	X	Y	Z
Bi	Bi^{3+}	0.052(3)	0.2745(7)	0.0524(2)
Sr	Sr^{2+}	0.000	0.750	0.597(4)
Cu	Cu^{2+}	0.5	0.75	0.3033(6)
Ca	Ca^{2+}	0.5	0.25	0.25
O1	O^{2-}	0.75	0.000	0.201(5)
O2	O^{2-}	0.25	0.5	0.201(5)
O3	O^{2-}	0.000	0.25	0.385(2)
O4	O^{2-}	0.5	0.27	0.0524

يتكون محيط ذرات النحاس (Cu)من ذرات الاوكسجين (O) كما يبين الشكل (1-24)، وبذلك ستكون فيما بينهما خمسيات الوجوه حيث يتواجد النحاس في مركز الوجه القاعدي، و تكون ذرات الأوكسجين متمو ضعة على رؤوس خماسي الوجوه حيث تتصل خمسيات وجوه مع بعضها البعض بالرؤوس وهي ذرات الأوكسجين كما يبينه الشكل(1-25)[31].



الشكل (1 -24) :تموضع بنية النحاس الهرمية في مستويات طور Bi-2212 [32].



الشكل (1-25): اتصال خماسيات الوجوه المكونة من ذرات الأكسجين في مستويات طور Bi-2212 [32].

1-1-4-1 البنية البلورية المتموجة:

تتميز هذه المركبات بخاصة التموج و التي تعرف بأطياف حيود تحتوي على قمم تابعة (satellite) و تحتاج إلى أربعة قرائن لتعريفها خلاف عن القمم الأساسية بسبب اضطرابات في مواضع الذرات مما يولد تموج في البنية البلورية حيث تنزاح الذرات وفق لشعاع يسمى بشعاع التموج $\vec{q}$ وهو تركيب لأشعة الفضاء العكسي و يكون عموديا للأشعة الأساسية للفضاء المباشر (a ,b ,c) كما تبينه العلاقة [33]:

$$\vec{q} = \alpha\overrightarrow{a^*} + \beta\overrightarrow{b^*} + \gamma\overrightarrow{c^*} \qquad (16-1)$$

حيث γ ، α ,β : أعداد حقيقية.

$\overrightarrow{a^*}$، $\overrightarrow{b^*}$ ، $\overrightarrow{c^*}$: الأشعة الأساسية للفضاء المعكوس.

وعليه هذا النوع من المركبات تعرف مواضع القمم بالشعاع $\vec{H}$ كما في العلاقة [33]:

$$\vec{H} = h\overrightarrow{a^*} + k\,\overrightarrow{b^*} + l\,\overrightarrow{c^*} + m\vec{q} \qquad (17-1)$$

h ,k ,l ,m : اعداد صحيحة.

بينت نتائج أغلب الأبحاث السابقة أن شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ له مركبتين في حالة الطور Bi-2201 وفق $\overrightarrow{a^*}$ و$\overrightarrow{c^*}$ و في حالة الطورين Bi-2223 و Bi-2212 يكون له مركبة واحد أما وفق $\overrightarrow{a^*}$ او $\overrightarrow{c^*}$ كما يبينه الجدول التالي.

الجدول (1-4):شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$.

الطور	الشعاع $\vec{q}$
Bi-2201	$0.2\overrightarrow{a^*}+0.45\overrightarrow{c^*}$
Bi2212	$0.21\overrightarrow{a^*}$ أو $0.21\,\overrightarrow{b^*}$ أو $0.20\,\overrightarrow{b^*}+\overrightarrow{c^*}$
Bi-2223	

1- 2-4 أثر التطعيم بالسيريوم في عائلة مركبات البزموث :

التطعيم هو عملية استبدال ذرات معينة بذرات أخرى أو إضافة ذرات بمقادير تكون عادة صغيرة إلى المركب الأصلي الذي يصحبه تأثير على الخواص فائقة الناقلية في مركبات النحاسيات و خاصة على درجة الحرارة الحرجة Tc حيث تتغير ناقلات الشحنة عند التطعيم و تغير عدد ذرات الأكسجين و ترتيبها في مستويات CuO_2. إن نقص الأكسجين و تطعيم الشوائب يؤثران في التركيب البلوري و الخواص الكهربائية و هذا التأثير يشكل عامل مساعدا لفهم ميكانيكية النقل الفائق في درجات حرارة عالية [34].

لقد بينت الأبحاث أن التطعيم بالترابيات النادرة مثلا في مركبات $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}RE_x Cu_2 O_{8+d}$ تؤثر بشكل واضح على الخواص الفيزيائية و البنيوية و خاصة على درجة الحرارة الحرجة، كما أن للتطعيم بعناصر معدنية أيضا له أثار واضحة عليها [35].

تم دراسات سابقة في عديد من الأعمال على تأثير التطعيم بالسيريوم في مواقع مختلف و على طورين Bi-2212 و Bi-2223 و من بين هذه الدراسات :

- قام الباحث B.Ozcelik و فريقه بدراسة تأثير التطعيم بالسيريوم (Ce) على المغناطسية و تدفق الطاقة للطور Bi-2212 حيث يتم استبدال Ce في مواقع Ca بالنسبة x=0 , 0.01 , 0.05 , 0.1 , 0.25 , و المحضرة بطريقة LFZ. أظهرت النتائج هناك تماثل بلوري لمراحل Bi-2212 وهو رباعي في جميع الحالات و أن جميع العينات تظهر سلوك معدني فوق درجة الحرارة الحرجة Tc و التي تكون في حدود 98 k [36].

- قام الباحث M.Ausloos و فريقه معه بدراسة نواقل فائقة الناقلية من الطور Bi-2212 المطعمة ب Ce في مكانCa بالصيغة $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Ce_xCu_2O_y$ بنسب x=0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.4 تم تحضيرها بواسطة تفاعل الحالة الصلبة و قد تبين أن بزيادة التطعيم بعنصر Ce أثر على ثوابت الشبكة حيث أدى إلى زيادة في a نقصان في c [37].

- قام الباحث A.Biju و فريقه معه بمقارنة إضافة Ce على Bi (Pb)-2212 مع إضافات ترابيات النادرة أخرى $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{1.1}Cu_{2.1}Ce_xO_y$ بنسب x=0 , 0.06 , 0.08 , 0.1 , 0.12 , 0.14 , 0.2 , 0.3, 0.5 أظهرت نتائج انخفاض الكثافة مع زيادة في تركيز Ce . أما نتائج T_c و J_c فقد بينت أن التركيز المثالي ل Ce هوx=0.1 [38].

- قام الباحث Y.Boudjadja و فريقه بدراسة مقارن حول تأثير تطعيم ب Ce في مكانCa ل Bi (Pb)-2212 و Bi-2212 بالنسب تطعيم x=0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 المحضر بواسطة تفاعل الحالة الصلبة حيث أظهرت نتائج هذا العمل أن التطعيم يساعد على ظهور الطور Bi-2212 و ينقص في ظهور الطورBi-2201 مع زيادة في x و هذا لكل من Bi-2212 وBi (Pb)-2212 و لكن في المقاومة يظهر Bi (Pb)-2212 أفضل من Bi-2212 من ناحية الخصائص البنيوية و الكهربائية و يملك عرض انتقال صغير [39].

- قام الباحث S.Bal و فريقه دراسة تأثير اضافة Ce على Bi-2212 بالصيغة $Bi_{1.8}Sr_2Ce_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ المحضر بواسطة تفاعل الحالة الصلبة بالنسب تطعيم من $0 \leq\leq 0.1x$ حيث وجد أن المقاومة تنعدم عندما تكون T بين44.6 k الى 79.7k مع زيادة في Ce تظهر النتائج DRX أن a يزيد و c ينقص بزيادة التطعيم كما تظهر النتائج SEM أحجام الحبوب تنخفض بزيادة في Ce [40].

- قام الباحث M.mubeen و فريقه بدراسة الخواص و تأثير التطعيم Ce في مواقع Ca للطور Bi (Pb)-2223 بتراكيز مختلف مع استبدال نسبة من Sr ب Ba و هذه العينات تم تحضيرها بطريقة محلول-هلام و أظهرت النتائج اختلاف في ثوابت الشبكة حيث يزداد الثابت a و ينقص الثابت c مع زيادة في Ce و ذلك لأن Ce^{4+} اقل نصف قطرة من Ca [41] .

- قام الباحثين M.mubeen و M.Anis-ur-Rehman بدراسة خصائص فائقة التوصيل عن طريق استبدال Ceفي مواضع Ca للمركب Bi (Pb) Sr(Ba)-2223 المحضر بطريقة محلول هلام. و من نتائج هذا العمل أنه في غياب Ce تنخفض Tc و تزدادت بالإضافته. حيث تصل إلى 113k[42] .

- قام الباحث R.Shabna و فريقه بدراسة تأثير Ce في مكان Sr للطور Bi (Pb)-2212 بطريقة التحضير تفاعل الحالة الصلبة بنسب تطعيم $0.2 \leq X \leq 1$ أظهرت نتائج عدم ظهور Ce حتى وصول x=0.4 مما يدل على أن Ce قابل للذوبان و اختفاء في نظام Bi (Pb)-2212 و تناقص ثابتة الشبكة C مع زيادة في Ce مما تنشا بسببه زيادة في الأكسجين. بالإضافة الى ذلك فإن التطعيم بنسب $0.2 \leq X \leq 0.4$ تنقص Tcو هذا راجع الى انخفاض تركيز الثقوب في المستويات Cu-O [43].

- قام الباحث Y.Zalaoglu و فريقه بدراسة مقارنة على الخواص الميكانيكية لطور Bi-2212 المطعم ب Ce بالصيغة $Bi_{1.8}Sr_2Ce_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ بنسب مختلفة لقيم التطعيم 0.005 ، 0.003 ،0.001، 0=xالمحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. أسفر هذ العمل على أنه عند زيادة الحمل المطبق F تتناقص قيم الصلادة مهما كانت نسبة التطعيم [44].

5-1 الخاتمة :

في هذا الفصل تم التعرف على الناقلية الفائقة، خصائصها، انواعها، بنيتها البلورية و اخيرا تطرقنا الى دراسة اثر التطعيم بالسيريوم في عائلة مركبات البزموث من خلال ابحاث سابقة، و الملاحظ أن التطعيم بالسيريوم للمواد فائقة الناقلية التي تحتوي على عنصر البزموث في مواقع Ca و Sr له تأثيرات كبيرة في كلا الطورين Bi-2223 و Bi-2212. ما يميز بحثنا التالي هو دراسة ما مدى تأثير التطعيم بالسيريوم في مواضع البزموث في خصائص الطور Bi-2212 فائقة الناقلية والمحضر بطريقة بيتشيني.

مراجع الفصل الأول

المراجع الأجنبية:

[2] T. P. Sheahen, "Introduction to High-Temperature Superconductivity", Western Technology Incorporated Derwood, Maryland (2002).

[3] H. K. Onnes, "The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures", Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden.12, 775 (1911).

[5] J. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", Z. Phys. B Condensed Matter. 64, 189 (1986).

[6] H. B. G. Casimir, "On Bose-Einstein condensation. Fundamental Problems in Statistical mechanics III", ed E. G. D. Cohen, p. 188-196 (1968).

[7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fubutomi, and T. Asano," High-Tc Bi-Based Oxide Superconductors", Jpn. J. app. phys. **27**,L209 (1988).

[8] P. Schmtiser, "Superconductivity in High Energy Particle Accelerators" ,Prog. Part. Nucl. Phys. 49, p. 155 (2002).

[10] K. Ben Alia, "Etude de système de guidage magnétique à base de supraconducteur HTc", Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider, Algérie (2012).

[11] H. K. Onnes, Leiden commun, 119b, 124c (1911).

[12] M. A. Bendaoud, M. T .Hafiane, " Modélisation des phénomènes magnéto-thermique dans les dispositifs de limiteur de courant à base de supraconducteur à haute température critique ", Mémoire Master Académique, Univ Kasdi Merbeh, Ouargla, Algérie (2015).

[13]C. Kittel, " physique de l'état solide ", Ed.Dunod, P357-360, Paris (1983).

[14] 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, Algérie (2010).

[16] M. Mahtalli, "Etude et caractérisation de structures supraconductrices", Doctorat d'état, Univ Mentouri , Constantine, Algérie (2007).

[17] F. Bouicha, "Propriétés Structurales et de Transport de Composés de la Famille $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ dopés au plomb et au Zinc", Mémoire de Magister, Univ Mentouri, Constantine, Algérie (2006).

[18] K. Berger, " Etude des phénomènes couplés magnétothermique dans les supraconducteurs à haute température ", Thèse de Doctorat, Univ Henri Poincaré, Nancy, France, (2006).

[19] S. Serfaty, E. Sandier, " Configurations de vortex dans le modèle de Ginzburg-Landau de la supraconductivité ", France (2008).

[21]J. Howell, "High temperature Superconductivity", Physics Today. 44 (1991).

[22] A.C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, " Introduction to superconductivity", 2ème Edition, p. 21 (1994).

[23] C. Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller, Supercond. Sci.Technol.11, 1311(1998).

[24] C. H. Bonnard and J. J. Ransfr, "Transformateur Limitteur de courant supraconducteur à haute température critique", (2010).

[25] A. Barone and G. Patemo, J. Vacuum Science and Technology, 21, 1050 (1982).

[26]T. Leventouni and al, " High-Temperature Superconductors". 1 , Ed-DGM, P.245 (1991).

[27] S. Menassel ,"Etude Del 'effet de l'addition et de le substitution dans les supraconducteurs a base de Bismuth prépares par la méthode sol-gel ", Thèse doctorat d'état , Université frères Mentouri, Constantine (2017).

[28] Y. Matsui, "Studies of high temperature superconductors". 5, Ed-Nova-Science (1990).

[29] Techniques de l'Ingénieur, "Traité d'Électronique", 111-356 (1995).

[30] E. T. Muromachi , Jap. J. Apll. Phys. **27**, L365 (1988).

[31] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and J. Chenavas, "Studies of high Temperature superconductors" (1991).

[33] B.Z, M. Zhang, R.Y. Wang, Y.L. Jiang, H. Wang, Y. Qi, Journal of Alloys and Compounds. 650, 430 (2015).

[35] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. Van Tandeloo, Physica C. 168, 426 (1990).

[36] B. Özçelik et all , "Effect of Ce Substitution on the Magnetoresistivityand Flux Pinning Energy of the Bi2Sr2Ca1−*x*Ce*x*Cu2O8+*δ* Superconductors", J Low Temp Phys, 174,136 (2014).

[37] M. Ausloos, "Thermal Conductivity of Ce Doped Bi-2212 Superconductors", CHIN.PHYS.LETT. 21 , 1337 (2004).

[38] A. Biju, "Comparison of superconducting properties of Ce added (Bi, Pb)-2212 with other rare earth additions", Journal of Alloys and Compounds. 433, 68 (2007) .

[39] Y. Boudjadja," Structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases", Physica B. 443, 130 (2014).

[40] S. Bal · M. Dogruer et all," Role of Cerium Addition on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212 System", J Supercond Nov Magn. 25, 847 (2012).

[41] M. Mubeen and M. Anis-ur-Rehman ," Study of Superconducting Properties in Bismuth-Based Cerium Doped High-Tc Superconductors" J Supercond Nov Magn. 26**,** 1123 (2013).

[42] M. Mubeen and M. Anis-ur-Rehman," Cerium Doped Bismuth Based High Tc Superconductor: Synthesis and Study of Superconducting Properties" ,Key Engineering Material. 510 , 75(2012).

[43] R. Shabna, "Charge carrier localization and metal to insulator transition in cerium substituted (Bi,Pb)-2212 superconductor ",Journal of Alloys and Compounds. 493,11 (2010).

[44] Y. Zalaoglu, "Comparative study on mechanical properties of undoped and Ce-doped Bi-2212 superconductors" ,J Mater Sci: Mater Electron. 24, 2339 (2013).

المراجع العربية:

[1] إ. حسين ، " دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية للخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد "، أطروحة دكتوراه في علوم الفيزياء، ورقلة، الجزائر، 2017

[4] د.أ.صدقي، نبذة عن المواد فائقة التوصيل و تطبيقاتها ، محاضرة، القاهرة (2017).

[9] أ. فؤاد باشا، أ.د.ش.أ.خيري، فيزياء الجوامد ، دار الفكر العربي، د. م. أمين سليمان (2012).

[15] ف. أحمد كاظم، ف. ماجد حاتم، دراسة مقارنة لتأثير زمن التلبيد في درجة الحرارة الحرجة في المركبين $Bi_{1.7}PbO_3$ و $Sr_2Ca_2Ca_2Cu_3O_{10}$، مذكرة البكالوريوس في الفيزياء، جامعة القادسية، العراق ، 2018.

[20] م. علي كاظم بدر و ح. خزعل عبد علي، مواد فائقة التوصيل الكهربائي ، بكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، العراق، 2016.

[34]ع. بوديار، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد Etude des Propriétés remarquables les oxydes"، أطروحة دكتوراه علوم، جامعة باجي مختار عنابة، الجزائر، (2014) .

المواقع الإلكترونية:

[32]https://www.researchgate.net/figure/The-tetragonal-unit-cell-of Bi2Sr2CaCu2O8-d_fig11_329374664

الفصل الثاني

طرق التحضير و تشخيص العينات

1-2 مقدمة:

يعتمد تحضير و تشخيص عينات معينة على نوعية المركب و الخاصية الفيزيائية التي يتمتع بها و المراد إظهارها. سنحاول في هذا الفصل عرض أهم الطرق المستعملة في تحضير العينات للطور Bi-2212 المنتمي للعائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O، بما فيها الطريقة التي اعتمدناها لتحضير عيناتنا و التي تمت بمخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، مع وصف لتشخيصها.

2-2 طرق تحضير مركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O:

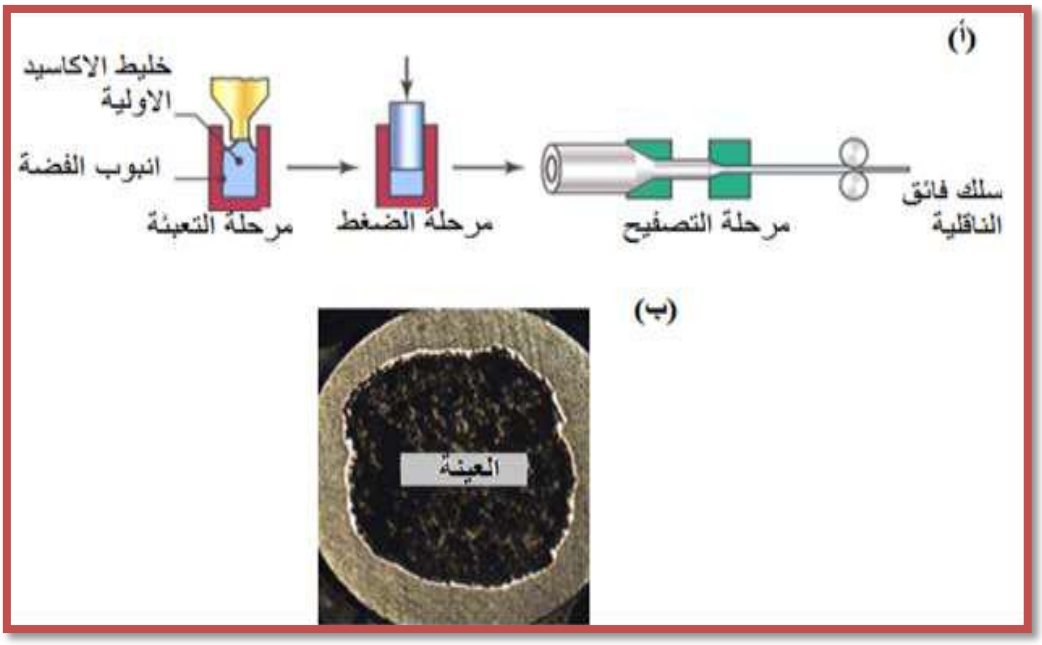
لتحضير مواد فائقة الناقلية لمركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O هناك العديد من الطرق و يمكن أن تنتمي هذه الطرق حسب مراحلها إلى مسارين [1] :

1-2-2 المسار الجاف :

يعتمد هذا المسار على طريقة التفاعل الصلب بين أملاح العناصر الأساسية المكونة لمركب العينة، والتي تعتبر سهلة التنفيذ وبأبسط التجهيزات المخبرية البسيطة و نذكر منها بعض الطرق :

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

يتم خلالها تعبئة أنبوب من الفضة (Ag) بواسطة خليط من المساحيق الأولية لأكاسيد العناصر المكونة لمركب العينة. يخضع هذا الأنبوب لثلاثة مراحل أولها المعالجة الحرارية، تليها الضغط ثم مرحلة التصفيح. من شروط هذه الطريقة هو خلط كميات مضبوطة و محسوبة من الأكاسيد الأولية بسبب عدم إمكانية تغييرها بعد عملية التعبئة[2]. الشكل (2-1) يبين مبدأ هذه الطريقة و شكل العينة النهائية.

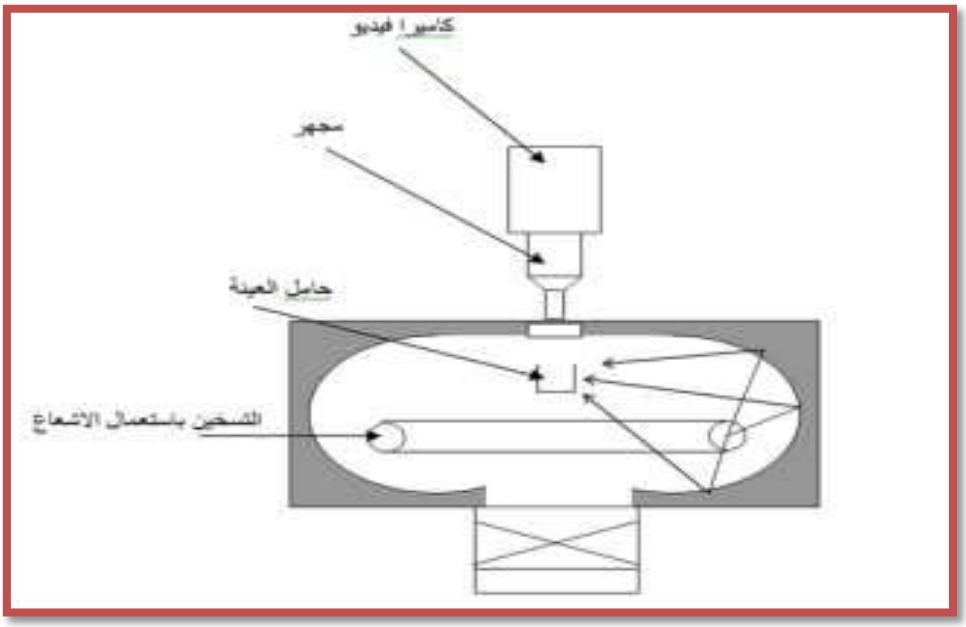


الشكل (2 -1) : (أ) مراحل طريقة OPIT.

(ب) صورة توضيحية للعينة النهائية باستعمال طريقة OPIT [02].

2-1-2-2 طريقة النمو بالانصهار الجزئي:

تستخدم هذه الطريقة للحصول على عينات الطور $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ذات حبيبات موجهة و الذي يعتبر أمر إيجابيا خاصة لتحسين خصائص نقل التيار الكهربائي أي رفع كثافة التيار المار في العينة، من بين الباحثين الذين استعملوا هذه الطريقة الباحث T .Hasebe et al حيث تمكنوا من متابعة عملية نمو العينات انطلاقا من الانصهار باستخدام كاميرا خاصة ركبت داخل الفرن المستعمل (in situ)[3]. كما يبينه الشكل (2 -2).



الشكل (2 -2) : مخطط يوضح المعالجة الحرارية بطريقة الانصهار الجزئي[3].

تعتمد هذه الطريقة على المراحل التالية[3] :

- **المرحلة الأولى**

خلط كميات من أكاسيد و كربونات العناصر المكونة للعينة النهائية وهي Bi_2O_3، $SrCO_3$، $CaCO_3$، CuO بحيث تحقق النسب المولية التالية : Bi/Sr/Ca/Cu =2/2/1/2.

- **المرحلة الثانية**

معالجة الخليط بعملية الكلسنة تحت درجة الحرارة T= 835°C لمدة 10 ساعات و يتبع بعملية طحن أخرى للمسحوق المكلسن باستعمال الايثانول ثم يفرد على صفيحة من الفضة (Ag) فيتم الحصول على شريحة رقيقة للمركب بعد تطاير الايثانول.

- **المرحلة الثالثة**

تعالج الشريحة الرقيقة حراريا بحيث تبدأ بالتسخين إلى غاية درجة الحرارة 890° C للحصول على الانصهار الجزئي للعينة و تليها عملية تبريد إلى غاية 870° C بسرعة قدرها 0.5° C/ min ثم تبريد بطيء إلى غاية درجة حرارة الغرفة.

تسمح هذه الطريقة من جهة بالحصول على عينات ذات بنية مجهرية موجهة، و من جهة أخرى تبرز المتابعة المجهرية الآنية لعملية النمو، بحيث أظهرت هذه المتابعة أن نمو بلورات الطور Bi-2212 يتم بشكل ثنائي الأبعاد 2D بين الدرجتين 800°C و 870°C، وأن تشكل الطور Bi-2202 يكون عند الدرجة 700°C [4].

3-1-2-2 طريقة التفاعل في الحالة الصلبة :

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الأكاسيد أو الكربونات كمواد أولية في التحضير، وتتميز بكونها تمكننا في نهايتها من الحصول على مركبات عالية النقاوة للمركب المحضر، كما أن حبيبات البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبيا بالمقارنة مع البلورات الناتجة بطرق أخرى كطريقة محلول هلام. و تمر طريقة التفاعل في الحالة الصلبة بمراحل أساسية هي[5] :

- **مرحلة الخلط والسحق :**

هي مرحلة جد مهمة في دورة تحضيرالخزفيات (السيراميك) و تهدف إلى الحصول على خليط متجانس عن طريق السحق لمدة كافية في الهاون يدويا أو بطريقة آلية.

- **مرحلة الكلسنة :**

هي معالجة حرارية تهدف إلى نزع الكربون من المزيج وذلك بانطلاق غاز CO_2، وتستمر هذه المعالجة الحرارية للمركبات فائقة الناقلية لعدة ساعات (من 10 إلى 20 ساعة).

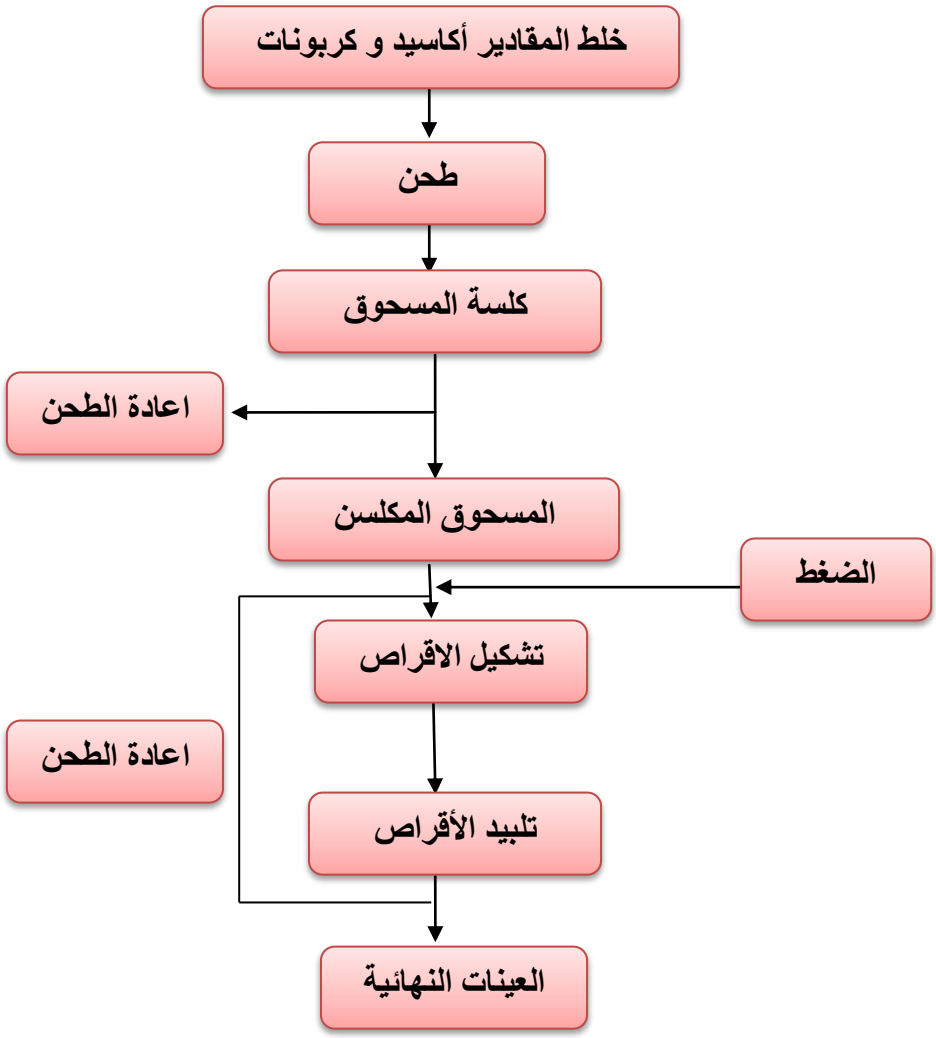
- **مرحلة التشكيل:**

الهدف من هذه المرحلة أساسا هو تقريب الحبيبات بعضها ببعض لتسهيل ظاهرة الانتشار التي تحفز التفاعل بين مختلف العناصر الكيميائية لتكوين المركب النهائي بالإضافة إلى إعطاء المسحوق الأولي التشكيل النهائي للقطعة الخزفية، وهي مرحلة مهمة يجب إعطاؤها عناية خاصة لتحسين بعض العيوب. توجد عدة طرق للتشكيل و الطريقة الأكثر شيوعا هي استعمال الضغط الهيدروستاتيكي.

- **مرحلة التلبيد:**

وهي أيضا معالجة حرارية ولكن عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة حرارة انصهار المركب النهائي و لساعات طويلة (10 إلى 72 ساعة). تمكن هذه المرحلة من نمو حبيبات المسحوق المكلسن و تقليل بذلك من الفجوات داخل العينة مما يسمح بالحصول على عينات مكثفة بالإضافة إلى أنها تسمح بالتقليل من ظهور الأطوار الشوائب.

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



الشكل (2-3) : مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة[6].

2-2-2 المسار الرطب :

تتميز طرق المسار الرطب بإيجابيات عديدة و ذلك بالحصول على مسحوق أكثر تجانسا و يملك بنية بلورية جيدة و من أشهر طرقه: طريقة محلول-هلام، الترسيب المشترك، التفكك الحراري للأملاح، الاحتراق، التجمد و غيرها من الطرق [7]. و نختص بدراستنا تقنية محلول هلام و بالتحديد تقنية بيتشيني.

1-2-2-2 تقنية محلول- هلام(Sol-Gel) :

كان أول اكتشاف لهذه التقنية منذ حوالي 200 سنة ، لكن البداية الفعلية كانت في ستينات القرن الماضي، بفضل هذه الطريقة أصبح الحصول على مركبات ذات أبعاد نانوية أمرا سهل المنال. إن المركبات التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة هي مساحيق يتم معالجتها حراريا للحصول على المركب المطلوب. بدأ العمل بهذه الطريقة لإنتاج الزجاج و الحصول على مواد معينة بخواص متجانسة و مطلوبة تطبيقيا، ثم طورت لإنتاج السيراميك حيث استخدمت مؤخرا لتطوير أفلام رقيقة على أساس PZT [8، 7].

هناك طريقتان مختلفتان من تقنية محلول-هلام و ذلك حسب طبيعة الهلام المتشكل حيث نميز[7]:

الهلام الحبيبي (Particulate gel) :و هو عبارة عن شبكة من الحبيبات الناجمة عن تهلم معلق حبيبي.

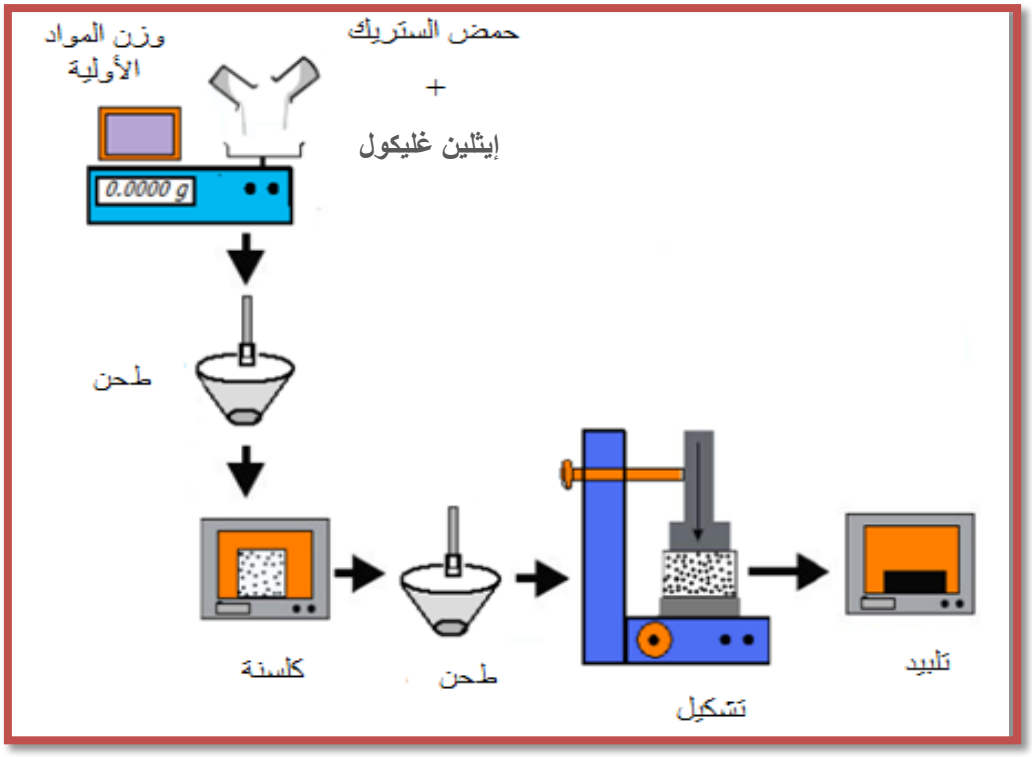
الهلام البوليميري (polymeric gel) :و هو عبارة عن شبكة من السلاسل البوليميرية.

1-1-2-2-2 طريقة بيتشيني (Pechini) :

هي أحد فروع طريقة محلول-هلام، وتندرج تحت مسمى الهلام البوليميري حيث يتم تشكيل سلاسل بوليميرية انطلاقا من المحفزات المضافة، و تسمى هذه الطريقة أيضا طريقة معقدات القابلة للبلمرة و تعود بدايات هذه الطريقة إلى براءة اختراع بيتشيني سنة 1967[7].

جوهر هذه الطريقة هو استخدام محفزات للتفاعل كالحموض الكربوكسيلية وأشهرها حمض الستريك و EDTA (ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك) قادرة على تشكيل معقد مستقر، حيث يتم تسخين المحاليل التي يتم حصول عليها بهذه الطريقة في وجود عامل مساعد على البلمرة مثل الإيثيلين غليكول و التي تؤدي إلى تكون مادة هلامية تحتوي على سلاسل بوليميرية ثلاثية الأبعاد تشمل بداخلها معقدات المعدن و تضمن تجانس جيد للخليط [8].

يوضح الشكل (2-4) المراحل الأساسية المتبعة في تقنية بيتشيني.



الشكل (2-4): مراحل تحضير العينات بتقنية بيتشيني [9].

2-1-2-2-2 الإيجابيات :

تتميز طريقة محلول -هلام و بالتحديد طريقة بيتشيني بالعديد من النقاط الإيجابية نذكر منها[7]:

- تجانس تام للمنتج النهائي نتيجة المزج على المستوى الجزيئي.
- الحصول على منتج ذو نقاوة عالية وحجم الطور المراد حصول عليه يكون كبير مقارنة بطرق أخرى.
- درجة الحرارة المستخدمة لتحضير المحلول والانتقال إلى هلام منخفضة نسبيا.
- درجة الحرارة للحصول على حالة بلورية أقل بكثير من درجة الحرارة اللازمة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.
- إمكانية إنتاج مساحيق ذات حبيبات نانوية.

3-1-2-2-2 السلبيات :

بالرغم من المزايا الكثيرة لهذه التقنية إلا أن لديها بعض النقاط السلبية من بينها [7]:

- ارتفاع سعر المواد الأولية المستخدمة لتحضير المحلول (نترات ، حموض كربوكسيلية ....) مقارنة بالأكاسيد.
- انبعاث غازات سامة في مرحلة الاحتراق و ايضا خلال الكلسنة مثل: NH_3، CO_2،....

3-2 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 كالأشعة تحت حمراء والمرئية وغيرها) ويتم دراسة نتائج استجابة المواد لها. ومن أهم التقنيات المستعملة في مجال علوم المواد هي :

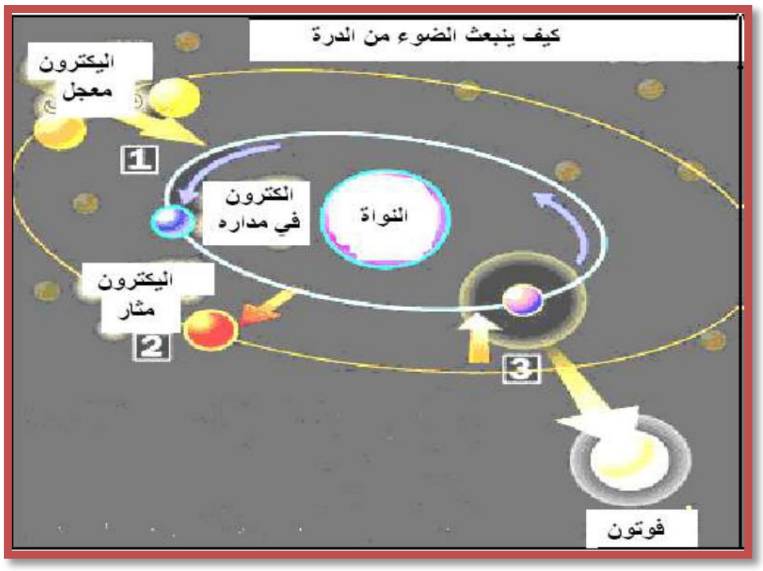
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- انعراج الأشعة السينية (XRD).
- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).
- التحليل الوزني الحراري (TGA).

نظرا لعدم توفر إمكانية تشخيص عيناتنا بعدة طرق فقد اكتفينا باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، وهي واحدة من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي. فمنذ أن اكتشف العالم رونتجن (Rontgen) الأشعة السينية سنة 1895 أصبحت هذه المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي مصدر إسهام و إغناء في معرفة التركيب البلوري الذري، و لقد تطور العمل في هذا المجال بشكل واسع حتى ازدادت طرق استخدام الأشعة السينية في أكثر من مجال.

ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات، بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات. بعد ذلك حدد الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة (1912) انطلاقا من شبكة بلورية طول موجة الأشعة (X) و بالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة، و يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة فعالة لتحديد طبيعة و بنية الأجسام البلورية [10].

2-3-1 آليات انبعاث الأشعة السينية من المادة :

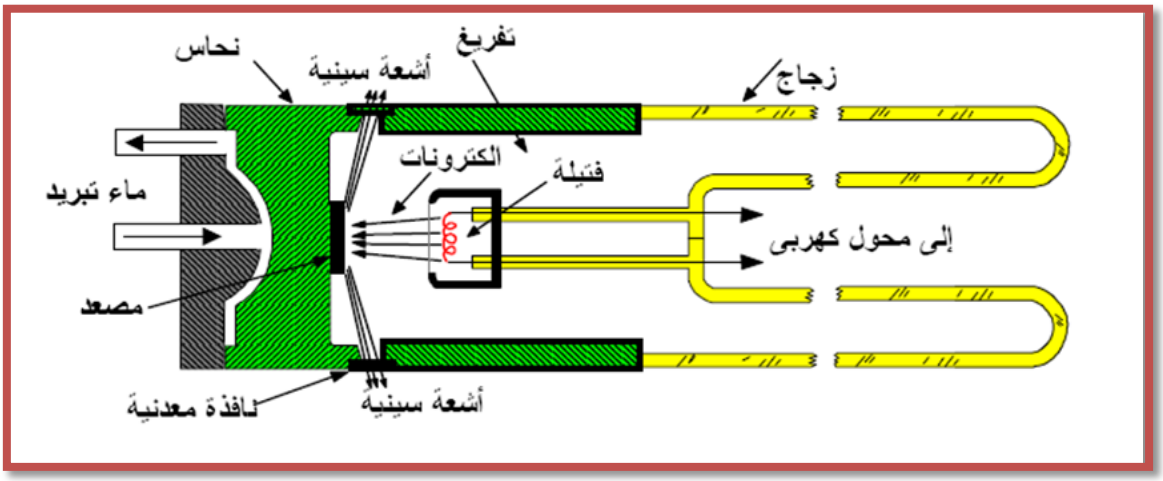
كان العالم السويدي كارل مان جورج (Karl Man Gorge) الذي حصل على جائزة نوبل عام 1924م أحد الرواد في تطوير طيف انبعاث أو وميض الأشعة السينية. عندما يصطدم فوتون بذرة فإنها تمتص طاقة هذا الفوتون من خلال أحد الكتروناتها لينتقل الالكترون من مستوى طاقة منخفض الى مستوى طاقة أعلى أي يحدث له اثارة excitation. و لكي يمتص الالكترون طاقة الفوتون يجب أن تكون طاقة الفوتون تساوي فرق مستويات الطاقة التي سينتقل لها الالكترون، عندما تعود هذه الذرات إلى حالة الاستقرار ثانية (بعد زوال المؤثر) فإنها تطلق الطاقة التي امتصتها على شكل إشعاع سيني [10]، الشكل المقابل (2-5) يوضح انبعاث إشعاع من الذرة.



الشكل (2-5) : آلية انبعاث إشعاع من الذرة[10].

2-3-2 إنتاج الأشعة السينية :

تتولد الأشعة السينية بواسطة جهاز متكون من أنبوبة كوليدج المبين في الشكل(2-6) و هو عبارة عن أنبوبة مفرغة من الهواء يحتوي على مصعد و مهبط مثبتان داخليا بإحكام أحدهما موجب و الآخر سالب، يحتوي المهبط الباعث للإلكترونات سلكا مصنوعا من مادة التانغستان، بينما يتكون المصعد الذي يمثل الهدف من كتلة مادة معدنية (نحاس أو كوبالت أو موليبدان) ويمكن للمصعد أن يتحمل درجات الحرارة العالية بفضل نظام تبريد خاص. عندما يسري تيار كهربائي خلال المهبط يتسبب في توهج السلك حتى يصير ابيض بسبب الحرارة، والتي تتسبب بدورها في انطلاق الكترونات من المهبط، فيما يسلط جهد عالي جدا (20-30KV) بين المسريين و الذي ينتج عنه تحريك للإلكترونات بسهولة خلال الفراغ الموجود بينهما، وعندما تصطدم الالكترونات بالهدف تنتج الأشعة السينية في اتجاهات معينة عبر نوافذ، مصحوبة بانطلاق حرارة[11].



الشكل (2-6): رسم توضيحي لأنبوبة كوليدج للأشعة السينية[11].

3-3-2 قانون براغ:

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيودا أو انحرافا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسيم أو الفوتون المشتت قسما من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وان لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن. وقد تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساوي لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية بحيث يصف هذا الحيود بالمعادلة (1-2) والشكل (2 -7) يوضح رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية [12].

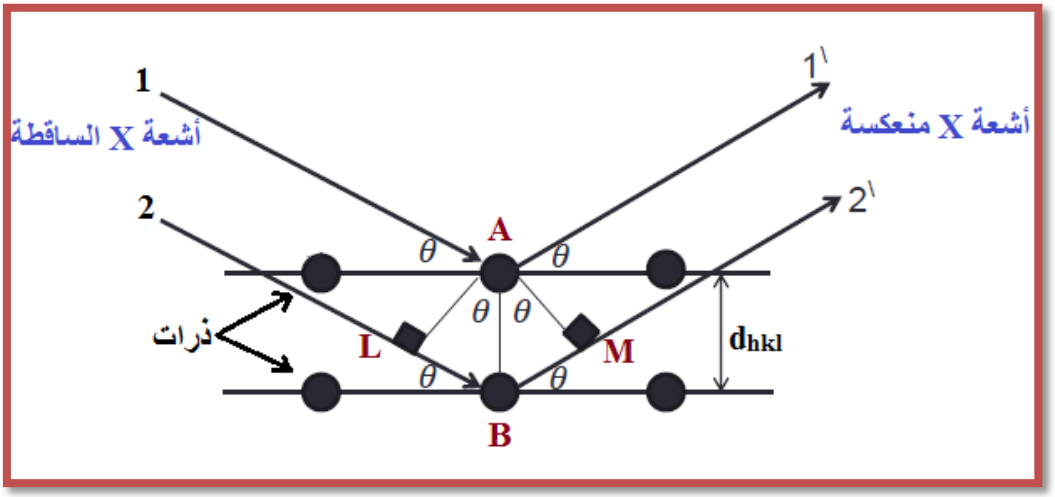
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1-2)$$

d_{hkl} : المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري.

$\theta_{h\,k\,l}$: الزاوية بين الإشعاع الوارد و المستوي(h k l) .

λ : طول موجة الإشعاع السيني المستعمل.

n : عدد طبيعي و يمثل رتبة الانعراج 1، 2، 3 .....



الشكل (2 -7) : رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية [12].

4-3-2 حساب الحجم البلوري:

يتم حساب حجم البلوري و ذلك باستخدام معادلة شيرر Scherrer Equation التالية [13].

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

باعتبار أن :

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة Å 1.54060 = λ.

k : معامل شيرر k=0.94.

θ_B : زاوية الانعراج و تقدر بالدرجة .

B : عرض الطيف في المنتصف للقمم الموافقة للمستويات البلورية في البلورات المتشكلة في المسحوق.

5-3-2 جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme) التي تمثل شدة فوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) [13] ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات.

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز من النوع PROTO MANUFACTURING المتواجد على مستوى كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي كما هو موضح في الشكل (2 -8) وتحت الظروف التالية :

1- تصدر الأشعة السينية الواردة من أنبوب مهبطه من النحاس ويعمل تحت جهد قدره 30 KV و 20 mA .

2- طول موجة الإشعاع المستعمل هو $\lambda_{Cu\,K\alpha} = 1.54060$ A° .

3- مجال تغير الزاوية (2θ)هو [°62- °10] بخطوة °0.1 لكل ثانية.

لتحديد الأطوار الموجودة في العينة تمت مقارنة قمم طيف الانعراج مع قاعدة البيانات ICDD 2014 الموجودة في برنامج High score plus [14].

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

4-2 الخاتمة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى شرح مفصل لمختلف طرق تحضير مركبات العائلة Bi-Ce-Sr-Ca-Cu ثم التعرف على أهم تقنية في تشخيصه ألا و هي تقنية الانعراج السينية و التي تعتبر من أجود طرق التحليل و الأكثر شيوعا لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد، حيث تعرفنا في البداية على طبيعتها و كيفية إنتاجها، وصولا إلى مبدأ انعراجها على قانون براغ. ثم في الأخير تعرضنا إلى جهاز انعراج هاته الأشعة الذي استعمل في دراسة العينات.

بفضل تطور آليات البرمجة في جهاز الكمبيوتر أصبح بالإمكان محاكاة البنى البلورية بعدة برامج من بينها برنامج JANA 2006 و الذي يستخدم على مخططات الانعراج المتحصل عليها من عينات المركب المدروس لدراسة خصائصها الفيزيائية، و هذا ما سنتطرق إليه في الفصل الموالي.

مراجع الفصل الثاني

المراجع الأجنبية:

[1] S. Menassel ," Etude de l'Effet de l'Addition et De la Substitution Dans Les Supraconducteurs A Base de Bismuth Prepares Par La Methode Sol-Gel" Thèse doctorat d'état , Universite freres mentouri constantine 1, (2017).

[2] V. J. Styve, J. Geny, J. K. Meen and D. Elthon, Preprint of Tc SUH, published in MRS (1999).

[3] J. Ruste, "La Microscopie Electronique à Balayage", GN-MEBA-EDP Sciences (2008).

[4] J. Kase and N. Irisawa," Anisotropy of critical current density in textured $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ tapes", Appl. Phys. Letts. **56**, 970 (1991).

[5] J. Benard, " Metallurgie Generale", Ed-Masson et Cie, P538 (1969).

[9] I. Othmani, "Synthèse et caractérisation physico-chimique des manganites de type pérovskite de formule La0,7Sr0,3-xLixMnO3 ($0,05 \leq x \leq 0,15$) par voie sol-gel, Mémoire mastère, Université de Gafsa, Tunisie (2018).

[12] G. Pierre, "Introduction à la matière la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", université de Bordeaux, France (2012).

[13] A-Speakman, "Estimating crystallite size using XRD", Center for Materials Science and Engineering (2012).

[14] PANalytical B.V. Almelo, The Netherlands (2011).

المراجع العربية :

[6] م. زاوش ، ف.صياد "تحضير و تشخيص الطور Bi-2212 المطعم بالباريوم " ،مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي، الجزائر،2018.

[8] ي. الشيخ محمد، " تحضير بلورات نانويةGGG مشابة بالنيوديميوم والكروم و توصيفها طيفيًا بوصفها أوساطًا فعالة لليزرات عالية الاستطاعة" ،المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا،(2016).

[10] ن. علاء جليل، "طيف الأشعة السينية X-ray Spectrum"،كلية العلوم قسم الكيمياء، جامعة القادسية.

[11]البحث الخامس،" الأشعة السينية X-rays The "،جامعة الاندلس للعلوم الطبية، سوريا.

المواقع الإلكترونية:

[7]https://arabian-chemistry.com/sol-gel-process/.2214

الجزء التجريبي

الفصل الثالث

العمل التجريبي و مناقشة النتائج

1-3 المقدمة

للكشف عن بنية المادة و تشخيصها كان لابد من استخدام تقنيات و طرق تحليل عديدة للوصول إلى نتائج توضح خصائص المادة و تركيبها و نوع أطوارها. و لأن تقنية انعراج الأشعة السينية تعد من أهم التقنيات الأساسية و الضرورية لتحديد البنية البلورية لمختلف المركبات فقد اخترناها في هذه الدراسة نظرا لدقة المعلومات التي تتيحها. بفضل عمليات البحث التي نجم عنها ظهور أجهزة الانعراج الآلي و برامج محاكاة النتائج التجريبية بالإضافة إلى طرق التحسين، أصبح من السهل استنتاج الوسائط الشبكية و الأطوار التي تتشكل منها و بالتالي تفسير و فهم الخواص الفيزيائية. و من أهم هذه البرامج نذكر منها : Fullprof [1]، Maud[2] ، Rex-Powder diffraction [3] و Jana2006 [4] ، حيث سنقوم باستعمال البرنامج الأخير في هذه الدراسة.

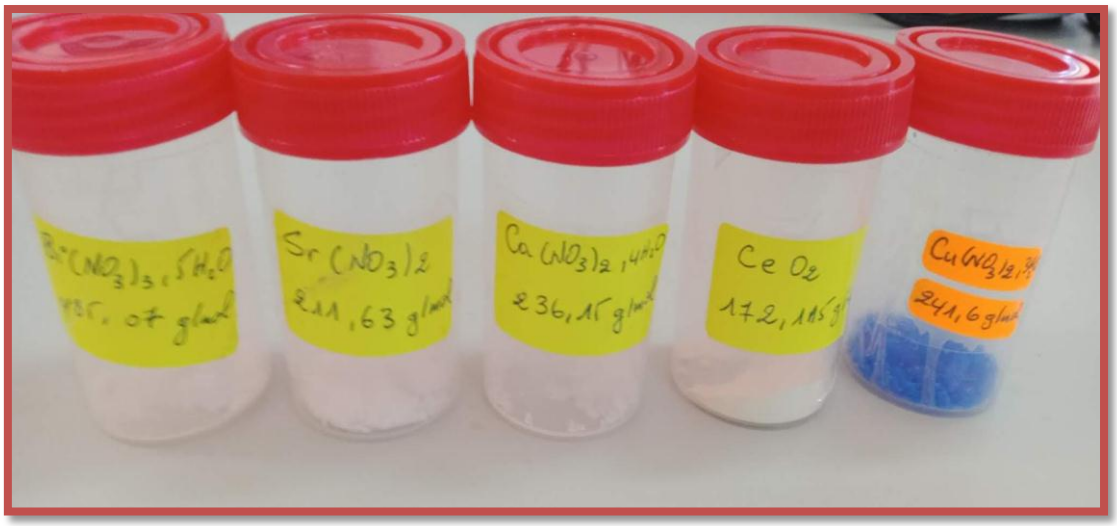
إن الهدف من هذه الدراسة هو تحضير المركب $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$، دراسته، تحديد بنيته البلورية و معرفة تأثير كل من التطعيم و المعالجة الحرارية على بنيته، إذ سنستهل الدراسة في هذا الفصل أولا بالتطرق إلى عملية تحضير عينات المركب المذكور آنفا بطريقة محلول-هلام و تحديدا طريقة بيتشيني، ثم دراسته و تشخيصه بواسطة حيود الأشعة السينية ثم المعالجة و التحسين عن طريق برنامج Jana2006 ، ليتم بعد ذلك عرض شامل للنتائج التجريبية المحصل عليها ومناقشتها.

2-3 العمل التجريبي

1-2-3 تحضير العينات:

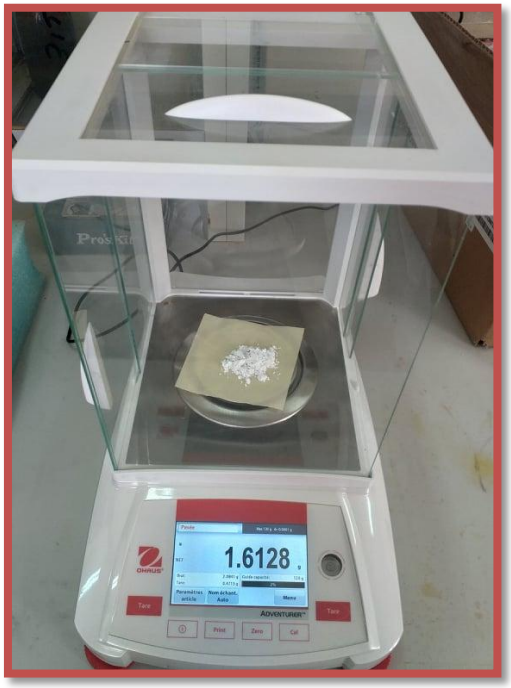
يتطلب تحضير عينات فائقة الناقلية دقة كبيرة في مراحل التحضير المختلفة كلها ابتداء من مرحلة تحديد أوزان العناصر الكيميائية و خلطها و ما يتبع ذلك من عمليات اخرى. و لغرض تحضير العينات تم استخدام مقادير ثابتة حسب الأوزان الذرية للمركبات.

العينات المدروسة هي للمركب ذو الصيغة الكيميائية $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ فائقة الناقلية و المعروف بالطور Bi-2212 والذي تم تحضيره بطريقة محلول-هلام انطلاقا من الأملاح الأولية التالية: نترات البزموث $(Bi(NO_3)_3,5H_2O)$ ،نترات السترونسيوم $Sr(NO_3)_2$ ،نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$ ونترات النحاس ($Cu(NO_3)_2,3H_2O$) بالإضافة إلى أكسيد السيريوم CeO_2 كما توضحه صورة الشكل (1-3).



الشكل (3-1): النترات و الأكاسيد الأولية مكونة للخليط.

تم وزن كتل النترات والأكسيد الابتدائية بميزان حساس من النوع OHAUS بدقة (10^{-4} g) كما موضح في الشكل(3-2) بنسب مولية Bi/Ce/Sr/Ca/Cu=2-x/x/2/1/2، حيث تأخذ النسبة x القيم: x=0، x=0.05 و x= 0.1 في مواضع البزموث.



الشكل (3-2): ميزان إلكتروني من نوع OHAUS.

تم تحضير 3 عينات للمركب مبينة في الجدول التالي:

الجدول (3-1):تعريف العينات.

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	قيمة التطعيم x بالسيريوم
Ce00	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	0
Ce05	$Bi_{1.95}Ce_{0.05}Sr_2CaCu_2O_8$	0.05
Ce10	$Bi_{1.90}Ce_{0.1}Sr_2CaCu_2O_8$	0.1

3-2-1-1 الانحلال:

بعد عملية وزن الكتل لكل عينة يتم إذابة الخليط في 30 ml من الماء مضاعف التقطير داخل بيشر و حجم صغير من حمض النتريك HNO_3 تركيزه 63% الذي يعمل ضد ترسب ملح نترات البزموث $(Bi(NO_3)_3,5H_2O)$ وإذابته للحصول على محلول متجانس.

يوضع البيشر على جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة 70°C وسرعة في حدود 500tr/min و بعد اكتمال التجانس الكلي للخليط تضاف كتلة من حمض الستريك $H_3(C_6H_5O_7)H_2O$ وحجم من الايثيلين غليكول $(CH_2OH)_2$ بحيث تحقق النسبة $m_{EG}/m_{AC}=1/2$ ثم الانتظار الى غاية الحصول على الانحلال التام لجميع الأملاح للحصول على محلول شفاف لونه أزرق فاتح كما في الشكل (3-3).

الشكل (3-3):محلول الناتج بعد الانحلال.

2-1-2-3 التهليم و الاحراق:

بعد مدة من تعرض المحلول إلى الرج المغناطيسي يصل الى مرحلة التهليم حيث يتشكل هلام أخضر كما في الصورة (أ) من الشكل (3-4) وعندها يتم زيادة درجة الحرارة بمقدار 10°C كل 5min حتى يحترق و يتصلب كما توضحه الصورة (ب).ثم نواصل في زيادة درجة الحرارة الى 350°C مباشرة للحرق الهلام وتحويله إلى مسحوق بني غامق كما هو مبين في الصورة (ج).

(أ) تشكل الهلام (ب) بداية الاحتراق (ج) الاحتراق التام

الشكل (3-4): مراحل التهليم و احتراق المنتوج الأولي.

3-1-2-3 السحق:

بعد عملية الاحتراق يتم طحن العينات يدويا في هاون من مادة الأغات (Mortier en Agate) كما هو مبين في الشكل (3-5) لمدة نصف ساعة تقريبا للحصول على المنتوج الابتدائي المتجانس والذي يتبع بدوره بالمعالجات الحرارية المتمثلة في الكلسنة والتلبيد.

الشكل (3-5): طحن العينة في هاون من الأغات.

4-1-2-3 الكلسنة:

وهي معالجة حرارية في درجات حرارة عالية نسبيا، الهدف منها أساسا هو نزع عنصر الكربون من المنتوج الأولي الناتج من مزج المركبات الأولية و ذلك بتبخر غاز CO_2 خلالها. تختلف عدد مرات الكلسنة و المدة زمنية باختلاف المادة المدروسة [5].

بالنسبة لعيناتنا فقد تم كلسنتها مرتين، بحيث تمت الكلسنة الأولى في درجة الحرارة 600°C لمدة 12 ساعة في فرن كهربائي حراري من نوع NAUBERTHERM قابل للبرمجة كما يبين الشكل (3-6)، للتحصل على مسحوق أسود اللون ليتم بعدها طحنه جيدا و تشكيله على هيئة أقراص ذات قطر 13mm و بوزن 1g ثم تعريضها الى الكلسنة الثانية في درجة حرارة 800 °C لمدة 10 ساعة في نفس الفرن.

الشكل (3-6): وضع المساحيق في الفرن لعملية الكلسنة.

5-1-2-3 التقريص :

تمت عملية تشكيل الأقراص انطلاقا من المساحيق المكلسنة باستعمال آلة الضغط هيدروستاتيكي من نوع SPECAC كما هو مبين في الشكل(3-7) تحت ضغط قدره 3.5 Tonnes/cm^2 وهي أحسن قيمة للضغط تفاديا لحصول تشققات بالعينات ولمدة 8 دقائق هذه العملية تمكن من الحصول على أقراص قطرها 13 mm و بسمك يتراوح من mm(1-2) وذلك حسب كمية المنتوج الموضوع في القالب.

الشكل (3-7): آلة ضغط هيدروستاتيكي.

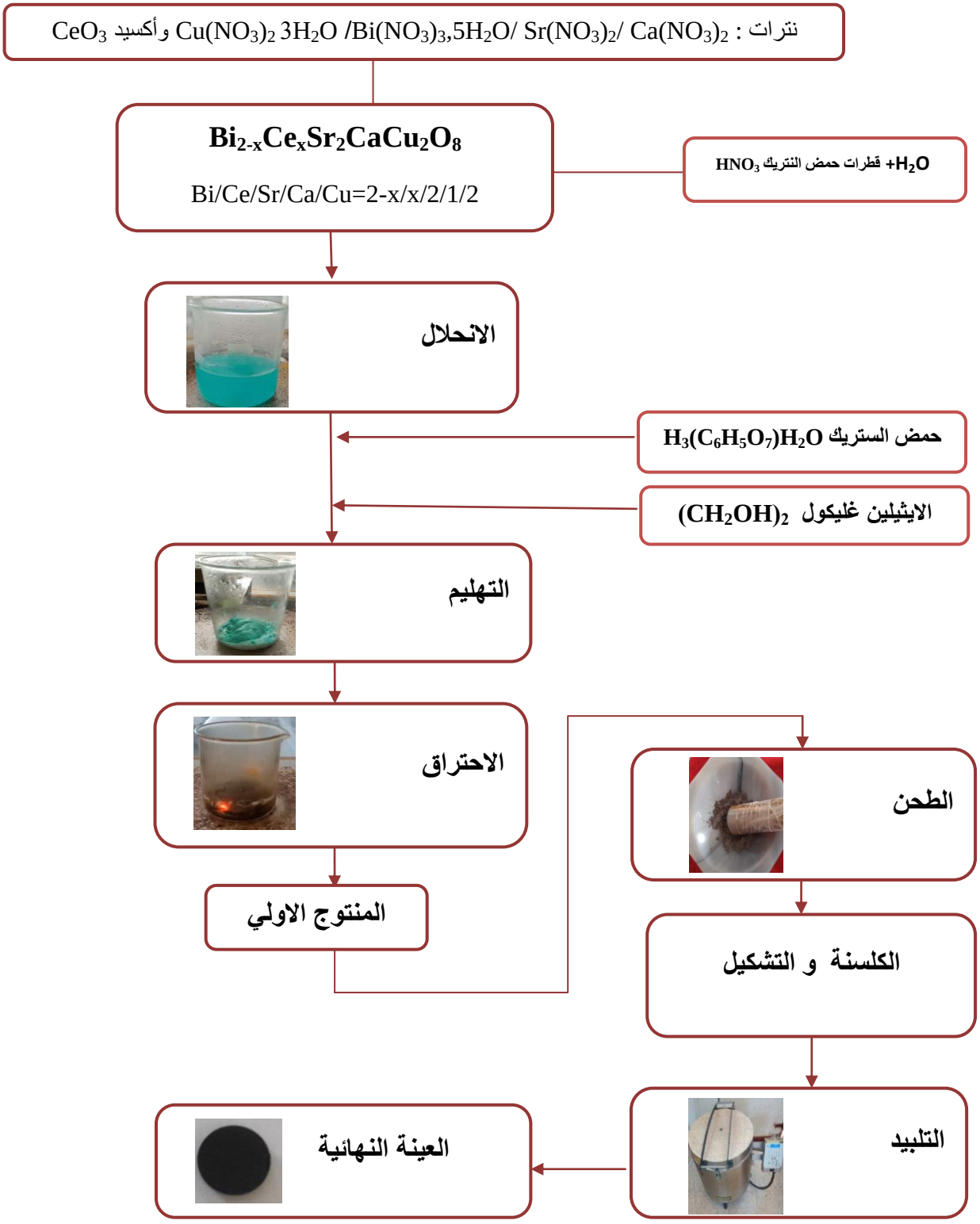
6-1-2-3 التلبيد :

هي معالجة حرارية عند درجات حرارة قريبة من درجة الانصهار، تمكن مرحلة التلبيد من نمو حبيبات المنتوج الأولي المكلسن و التقليل بذلك من الفجوات داخل العينة أي الحصول على عينات مكثفة و أيضا فإن التلبيد لساعات طويلة (من 10 الى 72 ساعة في حالة المركبات فائقة الناقلية) يقلل بكثير من الاطوار الشائبة، وتعتبر هذه المرحلة أساسية و ضرورية في حالة المركبات فائقة الناقلية لأنها تعمل على التقليل من الفجوات بين الحبيبات مما يحسن من خصائص النقل فتزداد بذلك كثافة التيار الكهربائي Jc المار في العينة[6].

بالنسبة لعيناتنا فقد تمت عمليات التلبيد مرتين بحيث كان التلبيد الأول عند درجة حرارة 820°C خلال زمن قدره 15 ساعة تلاه سحق الأقراص و إعادة تشكيلها و تعريضها للتلبيد الثاني عند درجة حرارة 830°C خلال زمن قدره 20 ساعة، و يوضح الشكل(3-8) القرص في شكله النهائي.

الشكل (3-8): العينة في شكلها النهائي.

يلخص الشكل (3-9) جميع المراحل التي مرت بها عملية تحضير العينات المدروسة بطريقة محلول -هلام.



الشكل (3-9): مخطط يوضح جميع مراحل تحضير العينات بطريقة محلول-هلام.

3-3 نتائج انعراج الأشعة السينية (RDX) :

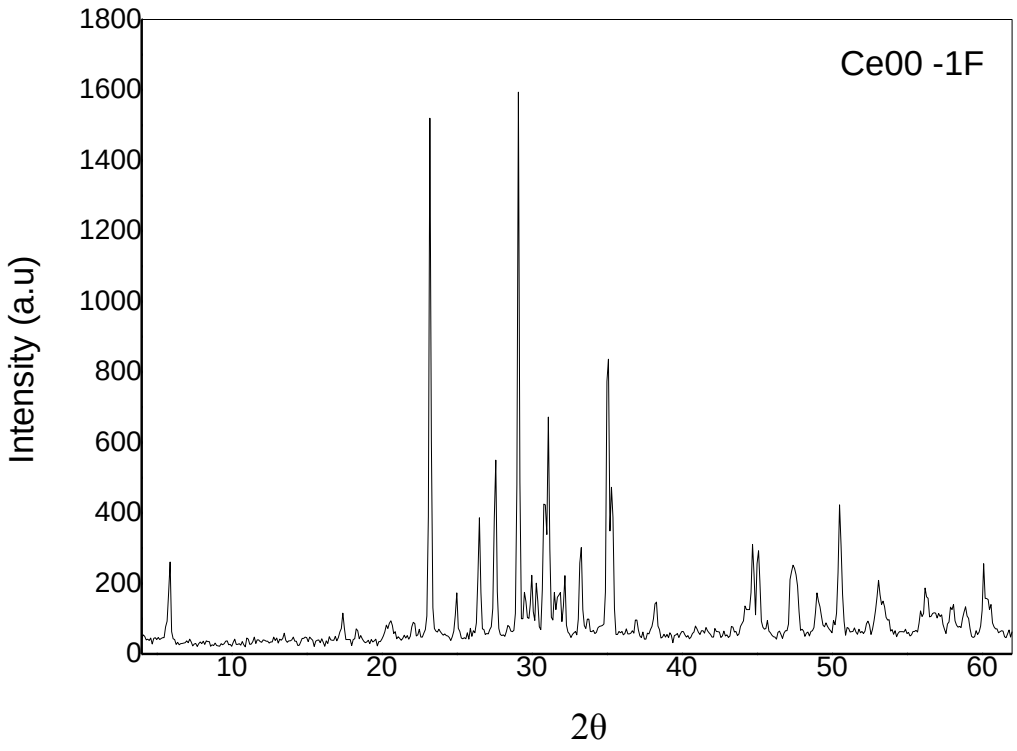
يتم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية XRD من أجل تتبع الأطوار التي تتواجد في العينات و تحديد الثوابت البلورية و مدى تأثير التطعيم و ظروف التحضير عليها. عند تعريض الأشعة X على العينات المراد دراستها Ce00، Ce05 وCe10 المختلفة باختلاف نسبة التطعيم نتحصل على مخططات انعراج والتي تكون على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة (I) بدلالة الزاوية (2θ).

3-3-1 مقارنة أطياف الانعراج لمرحلتي التلبيد:

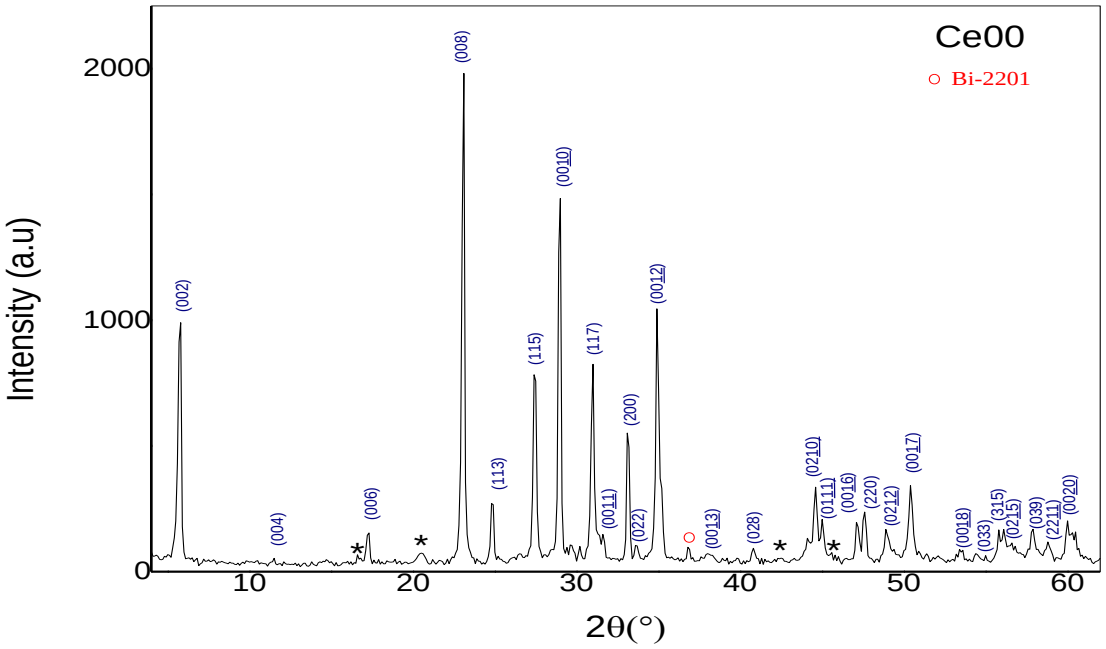
سنعرض في هذه المرحلة مقارنة أطياف انعراج الاشعة السينية بين مرحلتي التلبيد الأول والتلبيد الثاني للعينات الثلاث Ce00، Ce05 وCe10 حسب ظروف التحضير والمتمثلة أساسا في درجة حرارة المعالجة و مدتها الزمنية حيث كان أول تلبيد تحت درجة حرارة 820°C لمدة 15 ساعة ثم التلبيد الثاني بدرجة حرارة 830°C لمدة 20 ساعة. سنرمز للعينات بعد التلبيد الأول بكل من Ce00-1F ، Ce05-1F وCe10-1F .

- **العينة Ce00**

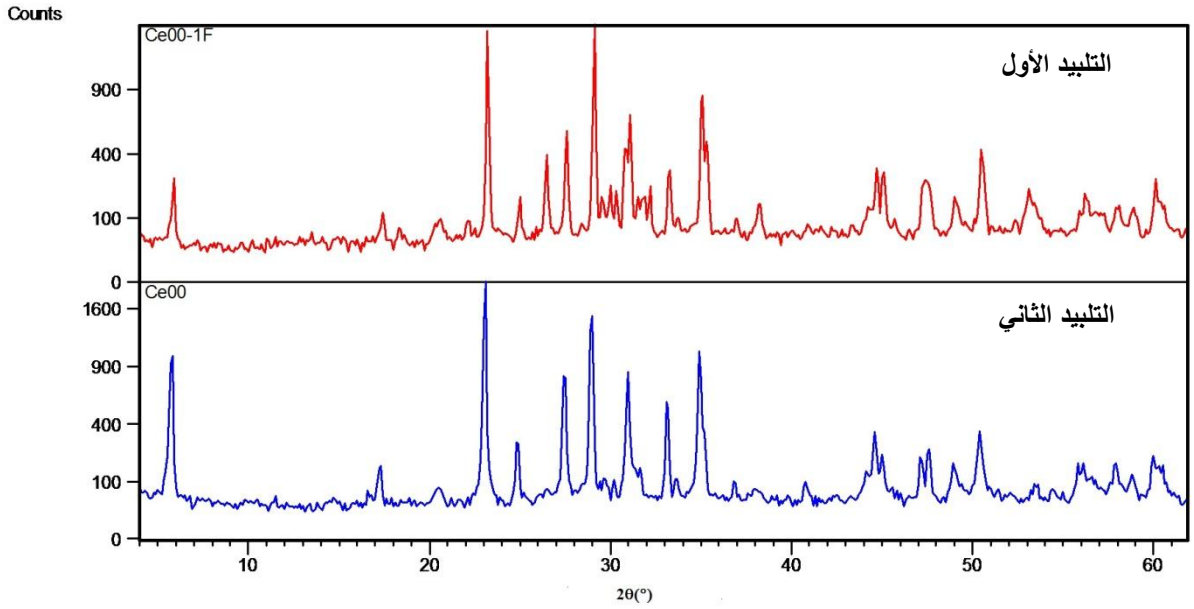
يوضح الشكل (3-10) طيف انعراج الاشعة السينية للعينة بعد التلبيد الأول و الشكل (3-11) طيف انعراج الاشعة السينية للعينة بعد التلبيد الثاني.



الشكل (3-10): طيف انعراج الأشعة x للعينة Ce00-1F.



الشكل (3-11): طيف انعراج الأشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce00.



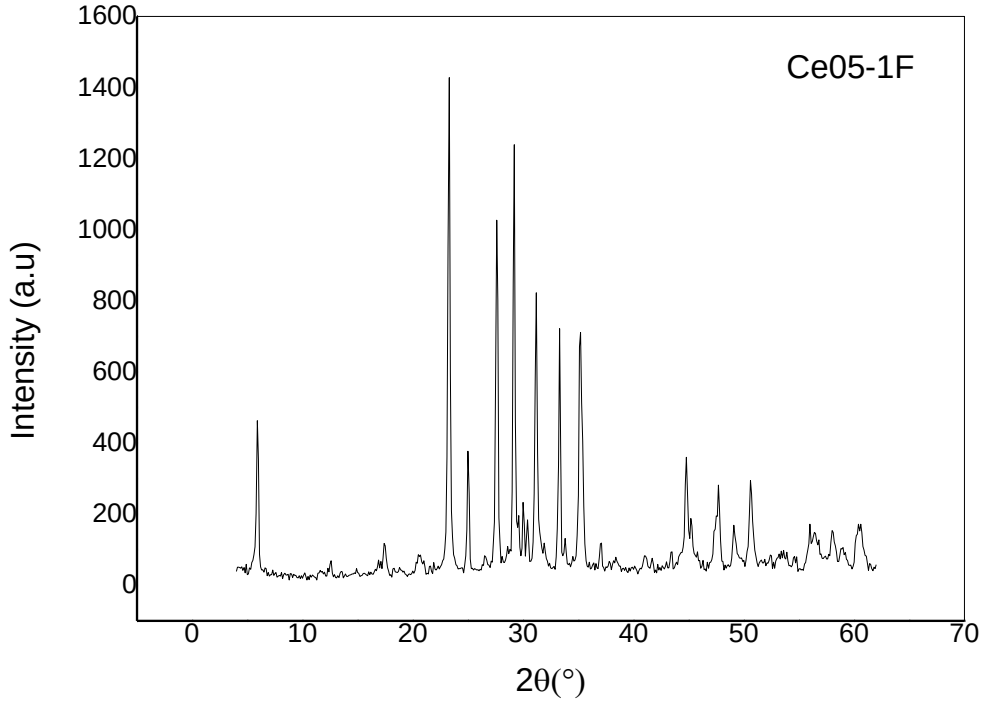
الشكل (3-12):مقارنة نتائج طيفي انعراج الأشعة x للعينة Ce00 للتلبيد الأول و الثاني.

بينت نتائج الأشعة السينية الموضحة في الشكل (3-12) انه بعد التلبيد الأول تظهر القمم المميزة للطور Bi-2212 بصفة جلية و خاصة تلك الموافقة للمستويات (00l) وبعضها الآخر للمستويات (11l)، مع ظهور للطور Bi-2201 وذلك بظهور القمم المميزة له عند 2θ =26.54°،2θ =30.01° ، 2θ =32.24° و 2θ = 38.30 وهذا دليل على أن تلبيد واحد في درجة 820°C لمدة 15 ساعة غير كافي لاختفاء الأطوار الشائبة. لكن بعد تعرض نفس العينة للتلبيد الثاني أظهرت نتائج الأشعة السينية زيادة في شدة القمم المميزة للطور Bi-2212 مثال لذلك2θ =5.81° بالإضافة الى انخفاض واضح لتواجد الطور Bi-2201 و ذلك باختفاء أغلب القمم المميزة له نتيجة تكرار التلبيد و زيادة في درجة حرارة و مدة التلبيد.

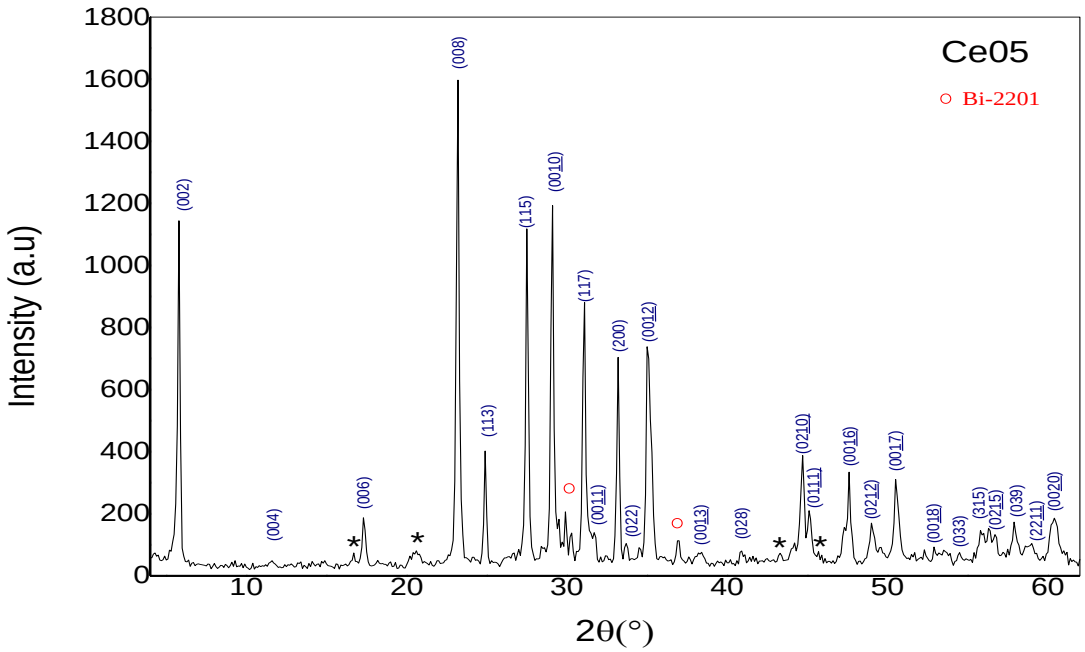
- **العينة Ce05**

يوضح الشكل (3-13) طيف انعراج الاشعة السينية للعينة Ce05 بعد التلبيد الأول و الشكل(3-14) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة Ce05 بعد التلبيد الثاني.

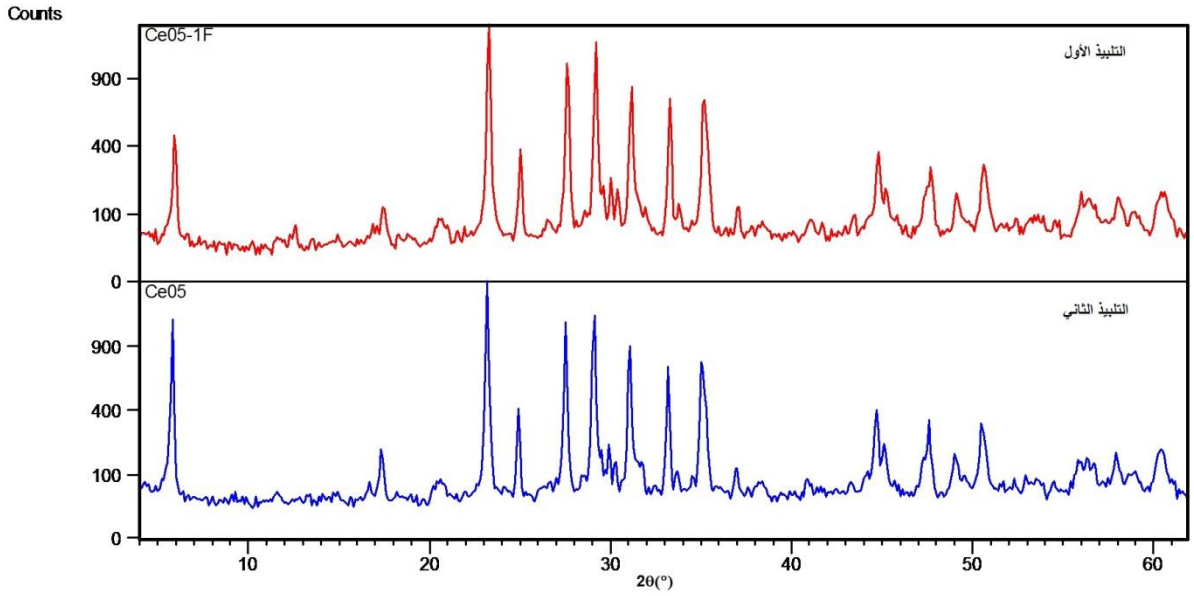
انطلاقا من الشكل (3-13) تمت ملاحظة وجود بعض القمم المميزة للطورBi-2201 عند 2θ =30.05° و 2θ =37.08°، تبقى هذه القمم حاضرة حتى بعد تكرار التلبيد و على الرغم من زيادة درجة الحرارة و زمن التلبيد كما هو موضح في الشكل (3-14)، في كلا التلبيدين تم إيجاد قمم لعائلة المستويات البلورية (00l) و (11l) و هما أهم المستويات المميز للمركب Bi-2212 و التي تزداد شدة البعض منها عند تعريضها لتلبيد ثاني مما يدل على زيادة في نسبة تواجد الطور Bi-2212 في هذه العينة.



الشكل (3-13): طيف انعراج الأشعة x للعينة Ce05-1F.



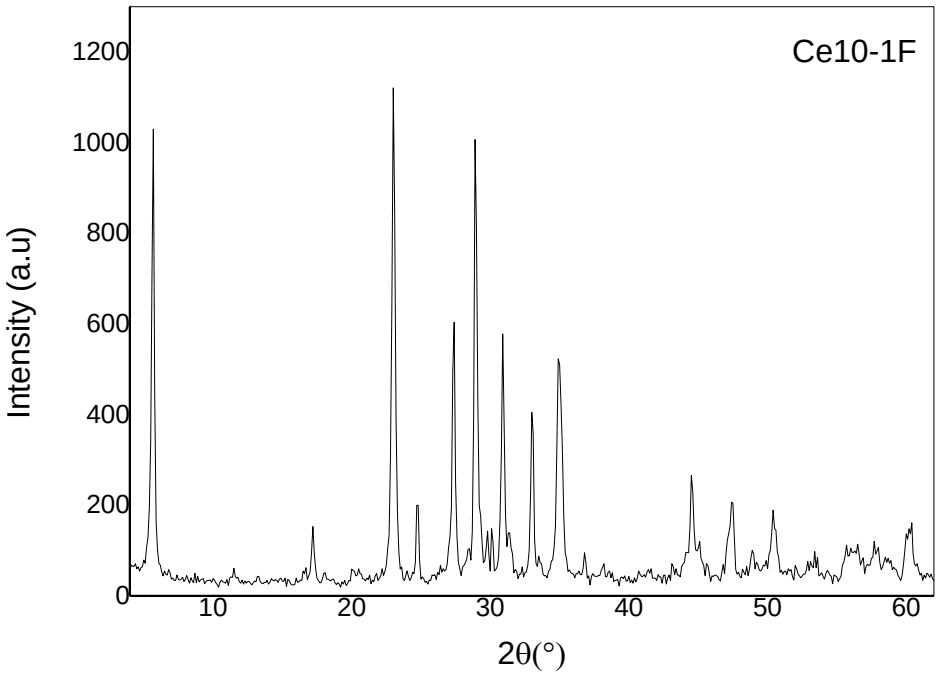
الشكل (3-14): طيف انعراج الأشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce05.



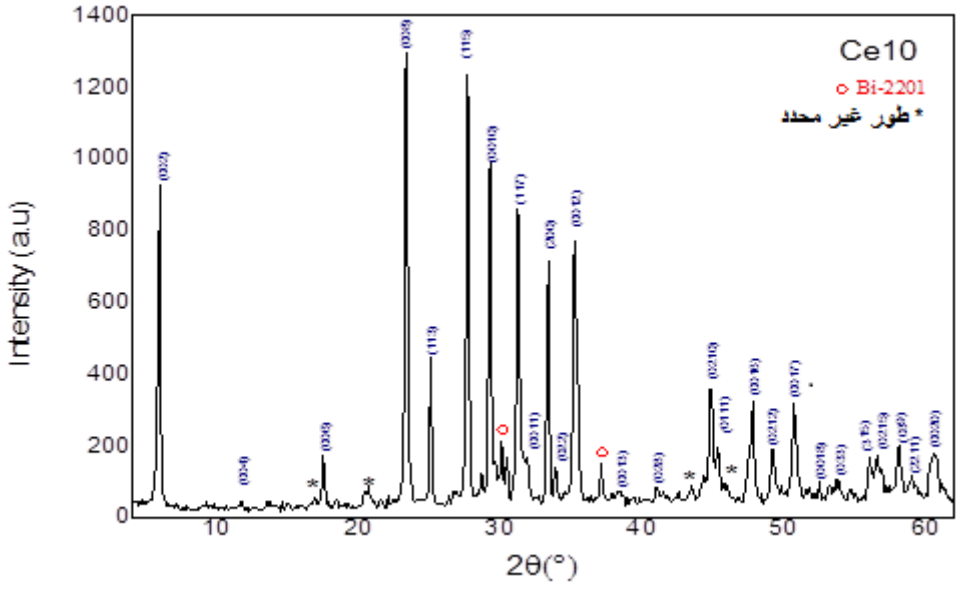
الشكل (3-15):مقارنة نتائج طيفي انعراج الأشعة x للعينة Ce05 للتلبيد الأول و الثاني.

- **العينة Ce10**

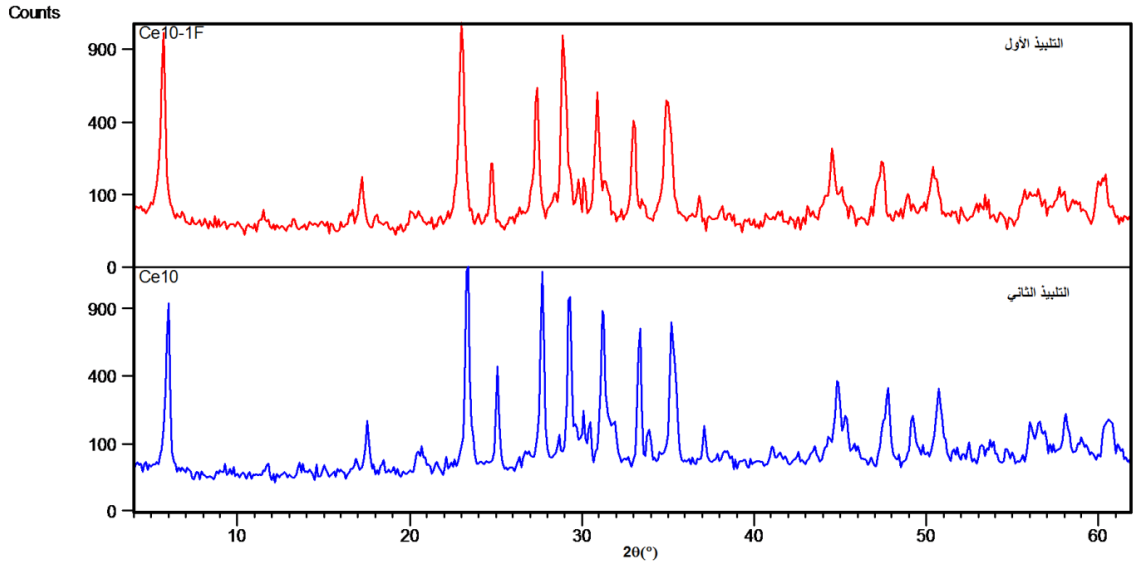
الشكل(3-16) يمثل منحنى طيف انعراج الأشعة السينية للعينة Ce10 بعد التلبيد الأول أما الشكل(3-17) فهو لطيف انعراج الأشعة السينية للعينة Ce10 بعد التلبيد الثاني.



الشكل (3-16): طيف انعراج الأشعة x للعينة Ce10-1F.



الشكل (3-17): طيف انعراج أشعة x بعد التلبيد الثاني للعينة Ce10.



الشكل (3-18):مقارنة نتائج طيفي انعراج الأشعة x للعينة Ce10 للتلبيد الأول و الثاني.

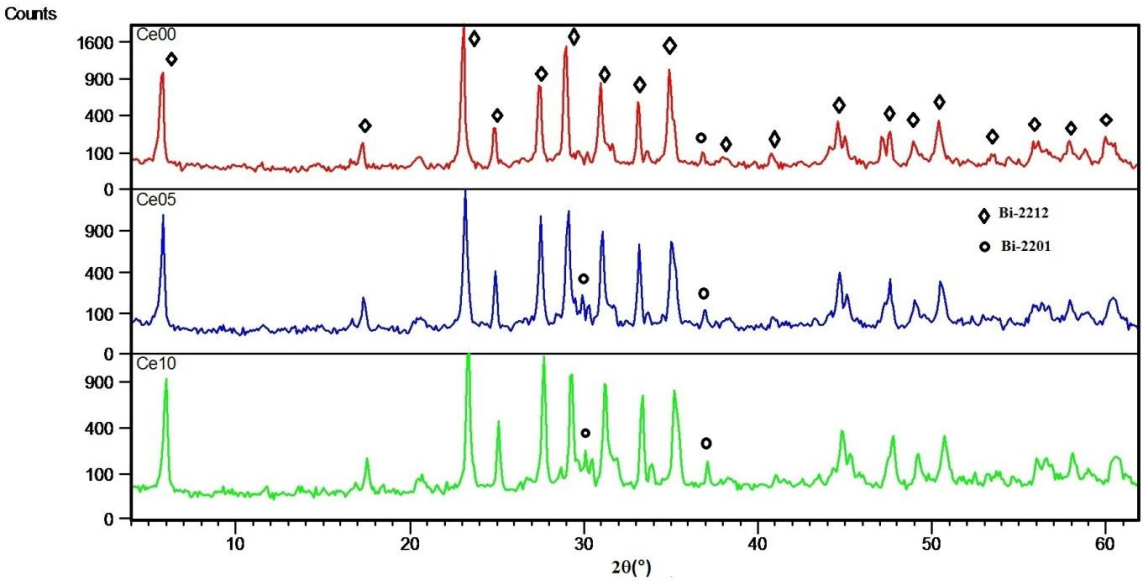
من الشكل (3-16) نلاحظ تواجد الطور Bi-2212 و الطور Bi-2201 لكن بنسبة قليلة، فالطور Bi-2212 يظهر بقمم ذات شدة معتبرة خاصة المستويين البلوريين (002) و (008) ،أما الطور Bi-2201 فهو حاضر فقط بالقمة الموافقة لـ $2\theta = 37°$، لكن بعد التلبيد الثاني كما هو موضح في الشكلين(3-17) و (3-18) نجد ارتفاعا كبيرا في شدة القمم المميزة للطور Bi-2212 بشكل عام، و أيضا بروز الطور الشائب Bi-2201 بقمتين $2\theta = 37.09°$ و $2\theta = 30.12°$.

مما سبق وانطلاقا من المقارنات بين مرحلتي التلبيد الأولى و الثانية يمكن استخلاص ما يلي:

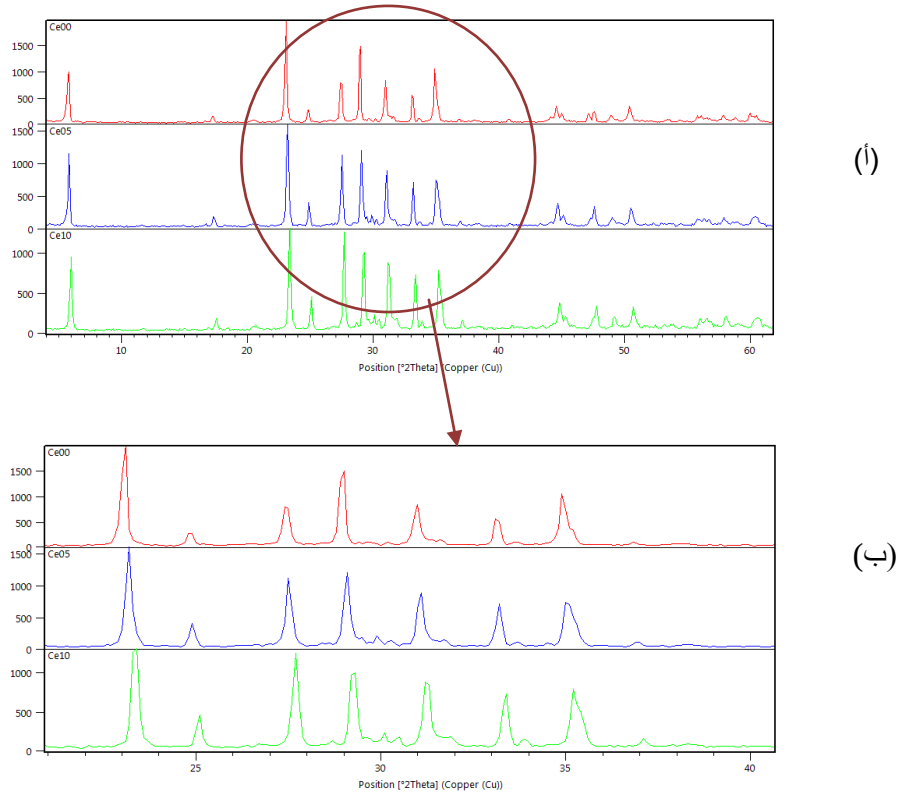
- الطور Bi-2212 هو الطور المهيمن في جميع العينات التي تمت دراستها.
- تكرار التلبيد و زيادة درجة الحرارة لا تعني دائما تنقية العينة من الأطوار الشائبة و خاصة الطور Bi-2201 الذي من المعروف أنه من الصعب فصله عن الطور Bi-2212.
- يغلب وجود المستويات البلورية ($00l$) و ($11l$) في العينات المحصل عليها، و هذا ما يؤكد البنية الطبقية لهذه المركبات من جهة، و من جهة أخرى تظهر أن الحبيبات لا تملك بنية موجهة وفق اتجاه معين.
- في التلبيد الثاني و عند جميع العينات لوحظ زيادة في شدة القمم مقارنة مع التلبيد الاول و هذا يدل على ان البنية البلورية في طريقها الى الانتظام و التحسن و يفسر ذلك نتيجة تأثير حرارة التلبيد على البنية البلورية.

3-3-2 مقارنة الأطياف الانعراج للعينات النهائية:

باستعمال برنامج Highscore Plus [7] يمكن المقارنة بين أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية كما هو موضح في الشكلين (3-19) و (3-20).



الشكل(3-19): مقارنة أطياف انعراج الاشعة x للعينات النهائية.



(أ)

(ب)

الشكل (3-20): (أ) انزياح الزاوية بزيادة التطعيم،

(ب) تكبير يشمل المنطقة بين 2θ=20° الى 2θ=40°.

عند مقارنة أطياف الانعراج للعينات من الشكل(3-19) و(3-20) يتبين عدم تطابق للأطياف حيث يظهر الفرق في شدة القمم المميزة للطور Bi-2201 و التي تزداد بزيادة نسبة التطعيم. أيضا هناك اختلاف في مواضع الزاوية 2θ إذ توجد ازاحة للقمم نحو الزوايا الكبيرة بزيادة مقدار التطعيم x و هذا راجع عموما الى التطعيم بالسيريوم في الطور Bi-2212 و تحديدا في مواضع البزموث سيؤدي حتما الى تغييرات في ثوابت الشبكة البلورية [8].

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

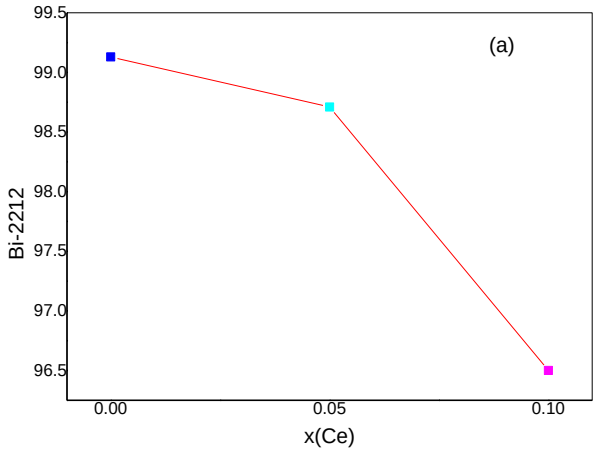
$$\text{Bi} - 2212\ \% = \frac{\sum I(2212)}{\sum I(all\ phases)} \qquad (1-3)$$

الجدول (3-2) يوضح النسبة المئوية للطور Bi-2212 في العينات النهائية.

جدول (3-2):النسبة المئوية للطور Bi-2212 في العينات النهائية بعد التلبيد ثاني.

العينة	النسبة المئوية للطور Bi-2212(%)
Ce00	99.13
Ce05	98.71
Ce10	96.50

يبين الشكل (3-21) منحنى للنتائج المتحصل عليها في الجدول السابق .



الشكل (3-21):منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2212 بدلالة التطعيم

نلاحظ من الجدول (3- 2) و الشكل (3-21) أن تأثير التطعيم واضح على نسبة تواجد الطور Bi-2212 و التي سجلت أعلى قيمة عند العينة Ce00 أي لما x=0 ثم شهدت تناقصا بالعينتين Ce05 و Ce10 و هذا يعود إلى الزيادة في نسبة تواجد الطور Bi-2201، أي زيادة حجم حبيباته .

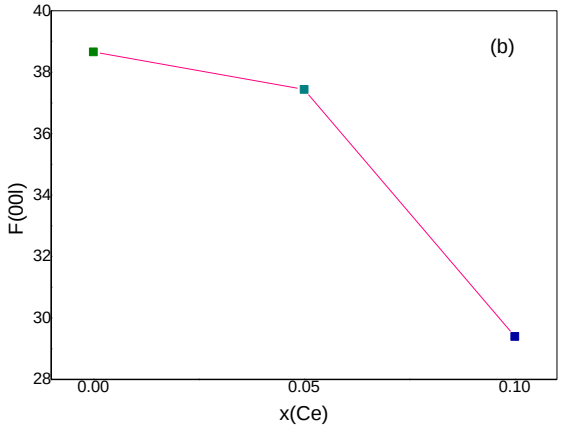
انطلاقا من أطياف انعراج الأشعة السينية تبين أن قمم المستويات البلورية ($00l$) ذات شدة وعدد معتبرين و هذا دليل على البنية الطبقية للعينات. و لمعرفة درجة التوجه حسب مستوى بلوري معين و في حالتنا المستويات ($00l$) يمكن تطبيق العلاقة التالية [10] :

$$F_{00l} = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{2212} + \sum I_{sp}} \times 100\% \qquad (2-3)$$

النتائج موضحة في الجدول (3-3) و المنحنى (3-22):

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

F_{00l} (%)	العينة
38.66	**Ce00**
37.44	**Ce05**
29.40	**Ce10**

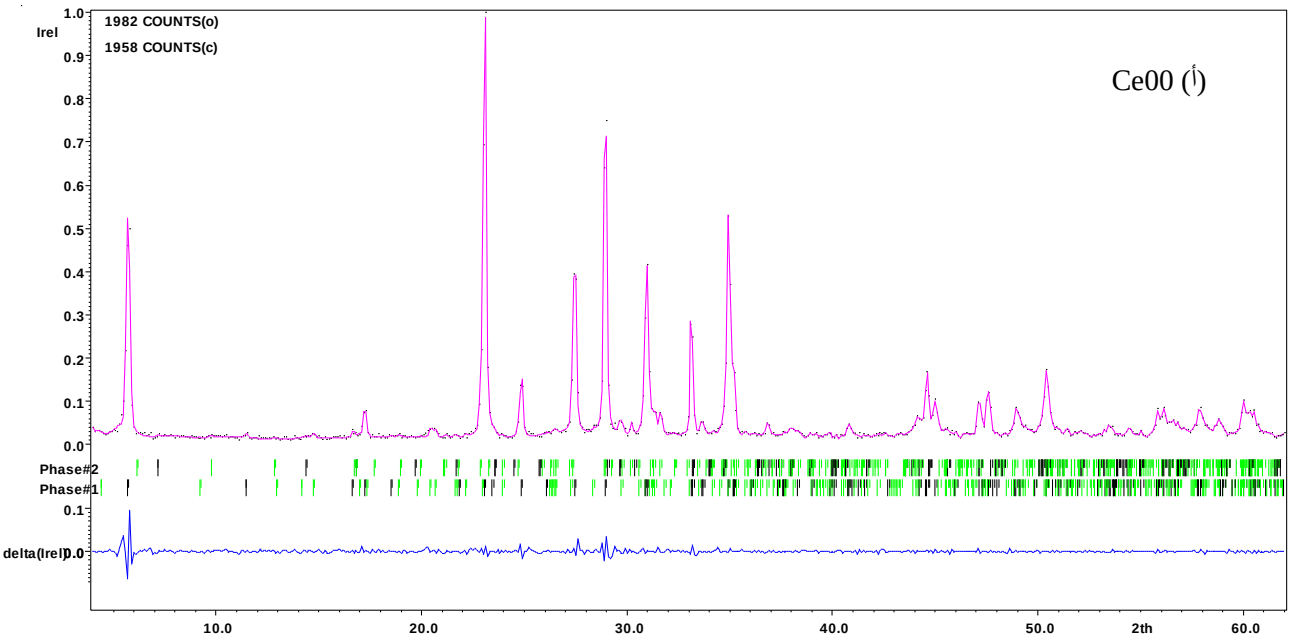


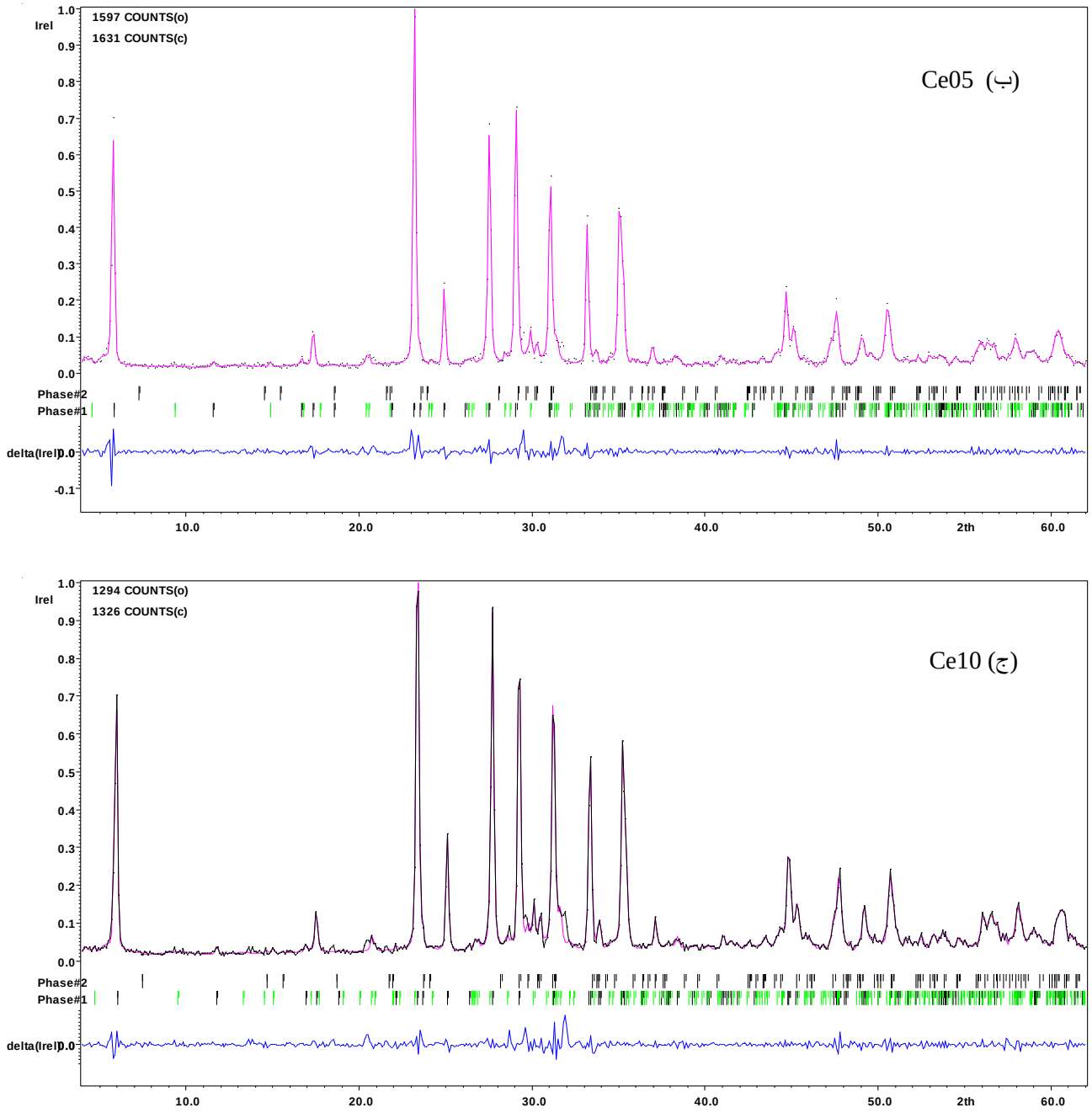
الشكل (3-22): منحنى يمثل نسبة التوجه وفق المستويات ($00l$) بدلالة التطعيم.

من نتائج الجدول (3-3) و الشكل (3-22) يتبين أن العينات لها توجه ضعيف وفق المستويات (00l) حيث تبلغ أكبر قيمة لمقدار التوجه في حالة نسبة التطعيم x=0. يمكن الزيادة في قيمة مقدار التوجه بعمليات الطحن، التشكيل و التلبيد المتعددة [11].

بغرض معرفة تأثير تطعيم الطور Bi-2212 بالسيريوم على ثوابت الشبكة و ثابت التموج و الحصول على قيم دقيقة لهما تم استعمال برنامج JANA 2006 [4] و الذي يستعمل لتحسين نتائج انعراج الأشعة السينية وهو منشأ خاصة للمركبات التي تحوي تموجات في بنيتها البلورية. يعتمد هذا البرنامج على إدخال قيم إبتدائية خاصة بطور له طيف انعراج قريب من طيف العينة إستنادا على مقارنة بين الطيف التجريبي و الأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة بيانات برنامج High score plus [7]. القيم التي تم تحسينها هي كل من : a، b، c، q. للإشارة ان عملية التحسين اعتمدت على اختيار دالة Pseudo-voigt و تصحيح Simpson، و بشعاع q=0,20b*+c* [12].

تبين الشكل (3-23) نتائج التحسين الخاصة بالطيف المحسوب و الطيف التجريبي أين تظهر مواضع براغ للطورين الموجودين في العينات باللون الأسود، بحيث Phase#1(Bi-2212) و Phase#2(Bi-2201)إضافة الى مواضع القمم الناتجة من تموج البنية البلورية (القمم التابعة) الواضحة باللون الأخضر.





الشكل (3-23): يمثل نتيجة تحسين ثوابت الشبكة البلورية بواسطة برنامج Jana 2006 .

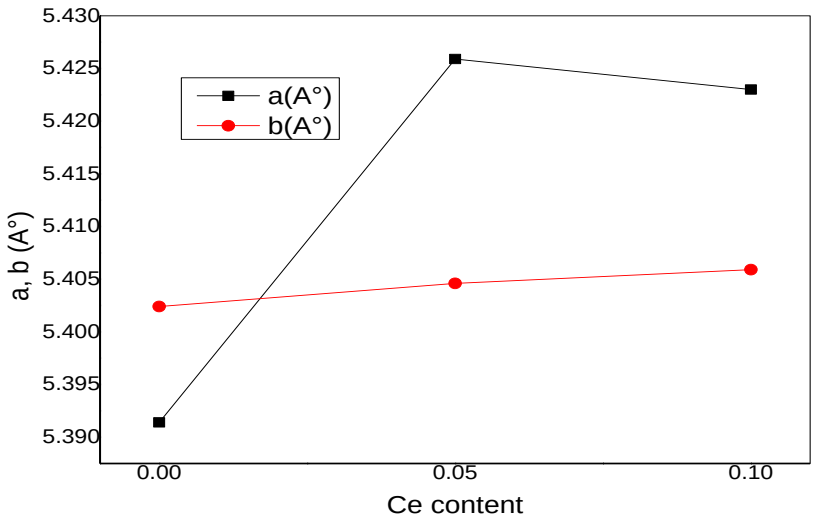
Ce10 (ج) ،Ce05 (ب) ، Ce00 (أ)

يلخص الجدول (3-4) القيم المحسنة لثوابت الشبكة و شعاع التموج و قيم معايير جودة التحسين.

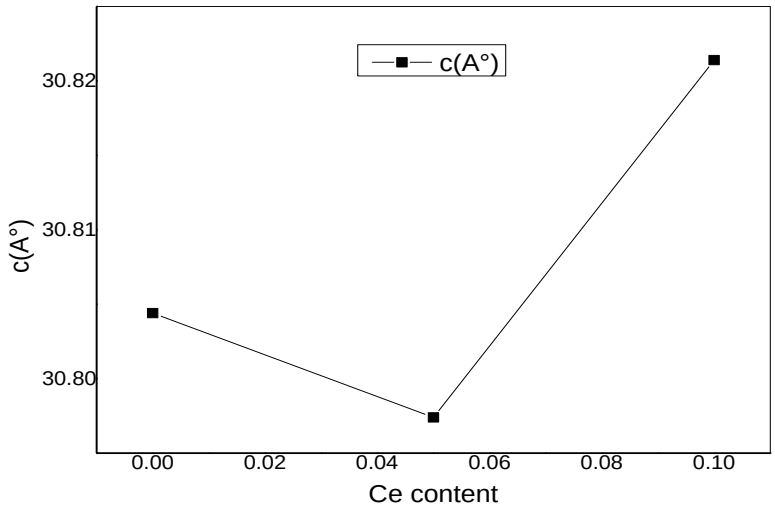
الجدول(3-4): ثوابت الشبكة محسنة للعينات.

العينة	Ce0	Ce05	Ce10
***a*(Å)**	5.3914(7)	5.4259(9)	5.4230(8)
***b*(Å)**	5.4024(6)	5.4046(8)	5.4059(7)
***c*(Å)**	30.8044(42)	30.7974(43)	30.8214(42)
***v*(Å^3)**	897.22	903.13	902.98
q	0.208b*+c*	0.207b*+c*	0.205b*+c*
R_p	6.12	9.04	7.79
R_{wp}	9.68	13.04	11.88
GOF	0.98	1.33	1.22

تمثل الاشكال (3-24 ، 3-25، 3-26، 3-27) تمثيلا بيانيا للقيم الموجودة في الجدول(3-4).



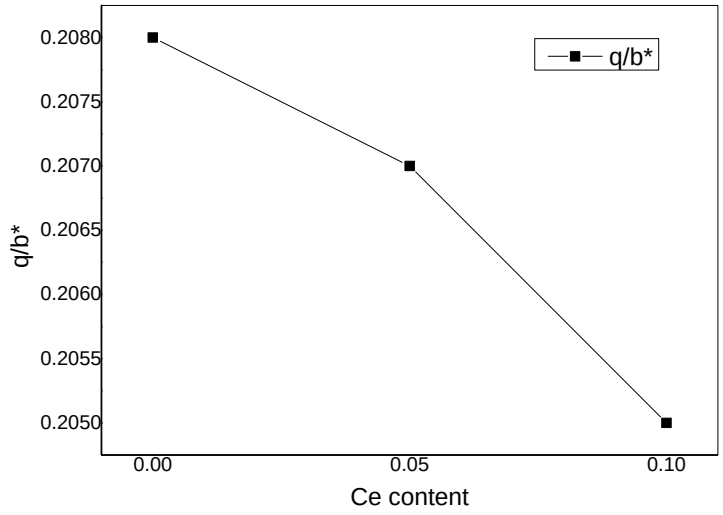
الشكل (3-24): منحنى تغير ثابتي الشبكة a و b بدلالة التطعيم.



الشكل (3-25): منحنى تغير ثابت الشبكة c بدلالة التطعيم.

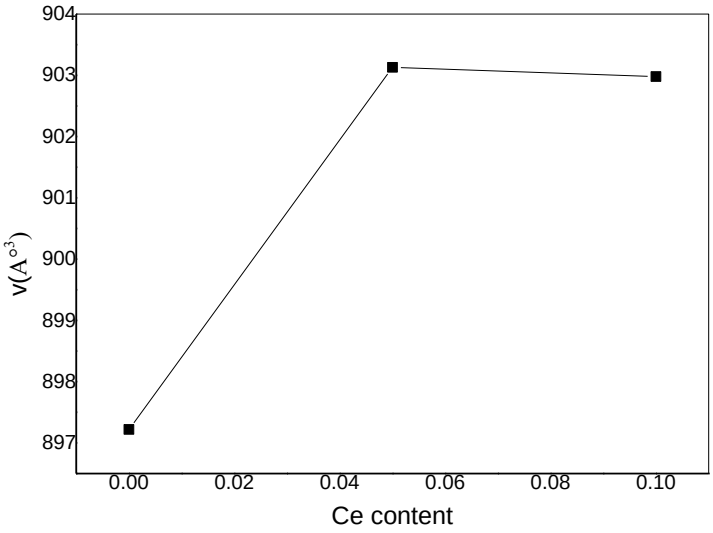
يبين الشكل (3-24) المجال من 0 الى 0.05 أن الثابت a يشهد زيادة كبيرة في قيمته ثم تناقصا طفيفا في المجال من 0.05 الى 0.10 بينما b فيبقى شبه ثابت عند كلا المجالين وعليه يمكن القول أن المستويات الافقية لم تشهد تمددا بالمحورb. أما بالنسبة لثابت الشبكة c فالشكل(3-25) يوضح تناقصا في قيمته عند المجال من 0 الى 0.05 و تزايدا كبيرا عند المجال من 0.05 الى 0.10.

من المعروف أن الذي يتحكم في ثابت الشبكة البلورية a هو طول الرابطة Cu-O و التي تتحكم بدورها في ابعاد المستوى القاعدي[13] ، أما بالنسبة للثابت c فالنقصان في قيمته عائد إلى النقصان في محتوى الأوكسجين في الشبكة البلورية و المتموضع بين مستويات BiO و الذي يسبب انكماشا في طول الثابت c، من جهة أخرى زيادة طول الثابت c يكمن في أن نصف القطر الأيوني للسيريوم (Ce^{4+}(1.01 Å أكبر من نصف القطر الأيوني للبزموث (Bi^{3+}(0.97Å[14].



الشكل (3-26):تغير ثابت التموج q بدلالة التطعيم.

يبين الشكل(3-26) أنه في كلا المجالين من 0 الي 0.05 و من 0.05 الي 0.1 يحدث تناقص لثابت التموج q مع الزيادة في نسبة التطعيم، سبب ذلك تغير نسبة الأكسجين وهذا دليل على أن التطعيم يقلل من التموج.



الشكل (3-27):تغير حجم الخلية الأساسية V بدلالة التطعيم.

من الواضح من الشكل (3-24) أن حجم الخلية الأساسية يشهد تزايدا كبيرا في المجال من 0 الى 0.05 ثم يبقى شبه ثابت عند المجال من 0.05 الى 0.1. تفسر الزيادة في حجم الخلية بالتغيرفي قيم ثوابت الشبكة البلورية.

يمكن أيضا حساب حجم الحبيبات باستخدام معادلة شيرر الخاصة (2-2) [15] النتائج المبينة في الجدول(3-5):

الجدول (3-5): متوسط حجم الحبيبات لكل عينة.

العينة	متوسط حجم الحبيبات (nm)
Ce00	25.08
Ce05	24.82
Ce10	25.19

يتبين من الجدول ان متوسط حجم الحبيبات يتراوح بين 24.82 nm و 25.19 nm مما يدل على الحصول على عينات نانومتريه و هذا بفضل طريقة التحضير المختارة (محلول-هلام) و المواد الكيميائية المضافة، الذي أدى الي التجانس التام للعينات النهائية نتيجة الخلط على المستوى الذري.

3-4 مقارنة تأثير التطعيم بالسيريوم في المركب $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ مع أعمال سابقة :

عند تطعيم المركب $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ بالسيريوم (Ce) موضع الكالسيوم (Ca) وجد الباحث B.Ozcelik و من معه [16] أن المركب هو رباعي في جميع الحالات، و قد سبق و تحصلنا عند دراستنا لنفس المركب محضر بطريقة بيتشيني و مطعما بالسيريوم في مواضع البزموث (Bi) على أن هذا المركب يبقى معيني قائم في جميع الحالات، و هذا أن دل على شيء فإنما يدل على أن التطعيم بالسيريوم لا يغير من النظام البلوري مهما كان موضع التطعيم.

كما أظهرت نتائج الباحث Y.Boudjadja ومن معه [13]، على أن استبدال الكالسيوم بالسيريوم يساعد على ظهور الطور Bi-2212 و ينقص من ظهور الطور Bi-2201 على عكس ما تم التحصل عليه في دراستنا حيث نقصت نسبة تواجد الطور Bi-2212 و برز الطور Bi-2201 بزيادة نسبة التطعيم.

و في دراسة أخرى من قبل الباحث M.Ausloos و من معه [17]، وجد أن هذا النوع من التطعيم له تأثير على ثوابت الشبكة إذ تزداد قيمة الثابت a و يقل مقدار الثابت c و هذا ما يتوافق مع العديد من الدراسات الأخرى [19,18].

عند تطعيم المركب $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ بالسيريوم موضع السترونسيوم (Sr) تبين أن السيريوم قابل للتغلغل داخل الخلية الأساسية و يظهر في المركب إلا بعد النسبة $x= 0.4$، و وجد أيضا عند $x=0.2$ يصبح المركب فائق ناقلية أما عند المجال $x>0.2$ يصبح عازلا مما يشير الى أن نسبة تواجد عنصر السيريوم في المركب مهمة جدا و تأثيره كبير على خصائص النواقل فائقة الناقلية كما ورد في دراسة الباحث R.Shabna و من معه [20].

3-5 الخاتمة:

تمحورت الدراسة في هذا الفصل حول تحضير عينات من المركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ مطعمة بالسيريوم في مواضع البزموث بنسب مختلفة $x=0$، $x=0.05$، $x= 0.1$ مع تقديم شرح مفصل لمراحل و خطوات العمل التجريبي، ثم دراسة العينات التي تم تحضيرها بواسطة انعراج الأشعة السينية و التي تبين من تحليل نتائجها أن الطور Bi-2212 سائد في جميع العينات المتحصل عليها بنقاوة عالية و حجم الحبيبات نانومترية و هذا راجع إلى طريقة التحضير المختارة و أيضا نتيجة تكرار التلبيد و الزيادة في مدته و درجة حرارته. بعد عملية التحسين باستعمال برنامج JANA 2006 [4] اتضح أن للتطعيم أثر واضح على الثوابت البلورية، لكنه لا يؤثر على النظام البلوري فيبقى دائما معيني قائم.

مراجع الفصل الثالث

[1] J. Rodríguez, Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", Physica B, 192 (1-2), 55-69 (1993).

[2] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material
analysis using diffraction", IUCr: Newsletter of the CPD.

[3]M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, rex: "a computer program for structural analysis using powder diffraction data", j. appl. cryst. 44, 538 (2009).

[4] V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features. z. kristallogr. 229(5), 345 (2014).

[5] J. Benard, "MÉTALLURGIE GÉNÉRALE ", Ed-Masson et Cie, P. 538 (1969).

[6] S. Hawa , Malaysian Journal of Analytical Sciences. 19 (6), 1284 (2015).

[7] PANalytical B.V. Almelo, The Netherlands (2011).

[8] Y. Gao, P. Lee, Philip Coppens, M. A. Subramanian and A. W. Sleight, Science, New Series. 241 **(**4868), 954 (1988).

[9] N. Boussouf, M–F. Mosbah, F. Bouaicha and A. Amira, "Biomedical engeneering and its Applications (ICEBEA)", International Conference on Electronics, Dubai, 7-8 (2012).

[10] S. Safran, A. Kiliç and O. Ozturk, Effect of re-pelletization on structural, mechanical and superconducting properties of BSCCO superconductors. J. Mater Sci: Mater Electron. 28 (2), 1799 (2016).

[11] J. Rodriguez-Carvajal," Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", physica B. 192, 55 (1993).

[12] M. L. Ulrich, "Physica C. 157, 98-193 (1989).

[13] Y. Boudjadja," Structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases", Physica B. 443,130 (2014)

[14] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides , Acta Cryst. A. 32, 751(1976).

[15] A-Speakman, "Estimating crystallite size using XRD", Center for Materials Science and Engineering (2012).

[16] B. Özçelik , "Effect of Ce Substitution on the Magnetoresistivityand Flux Pinning Energy of the $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Ce_xCu_2O_{8+\delta}$ Superconductors" , J Low Temp Phys, 174**,**136 (2014).

[17] M. Ausloos et all, "Thermal Conductivity of Ce Doped Bi-2212Superconductors", CHIN.PHYS.LETT, 21 , 1337 (2004).

[18] S. Bal , M. Dogruer," Role of Cerium Addition on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212 System", J Supercond Nov Magn. 25**,** 847 (2012).

[19] M. Mubeen and M. Anis-ur-Rehman ," Study of Superconducting Properties in Bismuth-Based Cerium Doped High-*Tc* Superconductors" J Supercond Nov Magn. 26, 1123 (2013).

[20] R. Shabna, "Charge carrier localization and metal to insulator transition in cerium substituted (Bi,Pb)-2212 superconductor " ,Journal of Alloys and Compounds. 493,11 (2010).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تعد المواد فائقة الناقلية من مركبات نحاسيات البزموث موضوعا شيقا للدراسة و قد ولد اهتماما كبيرا في الأوساط العلمية، لما لها من خصائص عديدة كسهولة تحضيرها و توفر عناصرها المكونة لها إضافة إلى ذلك فهي تتحول إلى الحالة فائقة الناقلية فوق درجة غليان النيتروجين و هو رخيص الثمن و سهل النقل و يبقى لفترات طويلة مقارنة بالهليوم المسال، كما أنها مقاومة للمجالات المغناطيسية القوية و التيارات الكهربائية، مما فتح آفاقا جديدة للموصلات الفائقة عالية درجات الحرارة HTS و ساهم في إعطاء تفسيرات جديدة لظاهرة الناقلية الفائقة. و للمساهمة في هذا المجال المهم من الدراسات فقد ركزنا في دراستنا هذه على مجموعة من النواقل الفائقة و المرتكزة على عنصر البزموث وهو الطور Bi-2212.

تم التمهيد للموضوع بتقديم معارف نظرية حول النواقل الفائقة، أنواعها و أهم خصائصها و نظرياتها و أهم تطبيقاتها، و من ثم التعرف على البنية البلورية لهذا النوع من المركبات. تلى ذلك شرح لأهم طرق تحضير المركب المدروس بحيث تم التركيز على تقنية محلول-هلام .

في هذا العمل تم تحضير الطور Bi-2212 الذي ينتمي للنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية و تطعيمه بالسيريوم Ce في مواضع البزموث Bi بمقادير مختلفة من التطعيم x=0 x=0.05 x=0.1 بطريقة محلول-هلام و تحديدا طريقة بيتشيني انطلاقا من النترات ($Bi(NO_3)_3,5H_2O$)، $Sr(NO_3)_2$، $Ca(NO_3)_2$، ($Cu(NO_3)_2$،3H2O) و أكسيد السيريوم Ce_2O_3 ثم دراسته و تشخيصه باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية XRD و التي بفضلها تم التأكد من الأطوار المتشكلة تبعا لشروط التحضير و إبراز مدى تأثير التطعيم بالسيريوم و ظروف التحضير المتمثلة في تكرار التلبيد و الزيادة في زمنه و درجة حرارته على البنية البلورية و كذا ثوابت الشبكة البلورية.

مواصلة لهذه الدراسة تم عرض شامل للنتائج التجريبية المتحصل عليها و التي أسفرت على مجموعة من الاستنتاجات منها :

- ✓ الطور Bi-2212 هو الطور السائد في جميع العينات التي تمت دراستها مع وجود الطور الشائب Bi-2201 بنسبة ضئيلة.
- ✓ توجه ضعيف للعينات وفقا للمستويات (00l).
- ✓ يعمل كل من تكرار التلبيد و الزيادة في درجة الحرارة على تنقية العينات و تحسين البنية البلورية و الحصول على عينات أفضل جودة.
- ✓ تم الحصول على عينات أحادية الطور بنجاح بطريقة تحضير محلول-هلام كونها تقنية كيميائية رطبة تقلل من إمكانية تكوين أطوار أخرى.
- ✓ النظام البلوري معيني قائم في جميع الحالات.
- ✓ زيادة التطعيم تحفز على الزيادة في نسبة تواجد الطور Bi-2201 و انخفاض نسبة تواجد الطور Bi-2212 و انزياح القمم نحو الزوايا الكبيرة و هذا راجع لتغير ثوابت الشبكة البلورية.
- ✓ على الرغم من تكرار التلبيد لم يختفي الطور الشائب Bi-2201 و هذا راجع لصعوبة فصل الطورين Bi-2212 و Bi-2201 عن بعضهما في نفس العينة.
- ✓ مكنت طريقة بيتشيني من الحصول على عينات عالية النقاوة بحبيبات نانوية وفقا للقيم المحسوبة.

الآفاق المستقبلية: نأمل في الأبحاث العلمية الأخرى أن يتم :

- إتمام عملية تشخيص العينات المحضرة بطرق أخرى منها: مطيافية تحت الحمراء (FTIR)، المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، قياس الصلابة و تحديد درجات الحرارة الحرجة عن طريق بيان المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة، و معرفة مدى تأثير التطعيم عليها .
- تحضير عينات أخرى للطور Bi-2212 مطعمة بعناصر ترابية نادرة أخرى مثل اللنتانيوم (La)، الأوربيوم (Eu) بعدة طرق تحضير و إبراز أثر التطعيم على خصائصه البنيوية.
- تحضير عينات مطعمة لنفس المركب بطرق تجريبية أخرى كطريقة الرش مثلا و مقارنة نتائجه مع النتائج المتحصل عليها في عملنا.
- تحضير و دراسة أطوار أخرى فائقة الناقلية مثل Bi-2223 و Bi-2202 مطعمة و غير مطعمة بطريقة جديدة.
- دراسة مدى تأثير نسبة المواد العضوية المضافة على الخصائص الفيزيائية للعينات النهائية.

ملخص

يتمحور عمل هذه المذكرة حول تحضير المركب الفائق الناقلية $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ودراسة أثر تطعيمه بالسيريوم في مواضع البزموث على خواصه البنيوية و إبراز مدى تأثير المعالجات الحرارية في تركيب و نقاوة العينات المدروسة المحضرة بطريقة محلول-هلام و بالتحديد طريقة بيتشيني. اعتمدنا في ذلك تقنية انعراج الأشعة السينية ثم معالجة النتائج المتحصل عليها و تحسينها بواسطة برنامجJANA 2006، بعد مناقشة هذه النتائج و تحليلها تم التأكد من الحصول على عينات بنقاوة عالية بحبيبات نانومترية للطور Bi2212 بصفة مهيمنة بينما تواجد الطور Bi-2201 بنسبة ضئيلة. كما تبين أن هذا النوع من التطعيم بالسيريوم يؤثر من جهة على ثوابت الخلية الأساسية ومن جهة أخرى أدى إلى زيادة في نسبة تواجد الطور الشائب Bi-2201 بالمركب.

وقد تجلى دور التلبيد ودرجة الحرارة في انتظام وتحسين هيئة أطياف الانعراج مما يفضي إلى الحصول على عينات أفضل جودة.

الكلمات المفتاحية: الطور Bi– 2212، التطعيم بالسيريوم، طريقة بيتشيني، انعراج الأشعة السينية، برنامج JANA 2006.

Abstact

This work was concentrated on the study of the effect of Cerium doping and heat treatments on the structural properties and quality of the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ superconducting compound prepared by Pechini type sol-gel method. We had adopted the X-ray diffraction technique and then processed the refinement of the obtained results using JANA 2006 program. The analysis of these results had confirmed The amples were obtained with high purity of the Bi-2212 phase with nanometer grains size with a little presence of the phase Bi-2201. Furthermore, it was revealed that the Cerium doping affects in one hand the cell parameters, and on the other hand, increases the Bi-2201 formation in the sample.

Finally, the heat treatments for many times led to an improvement of the sample quality.

Key words: Bi-2212 phase, Cerium doping, Pechini method, the X-ray diffraction, JANA 2006 program.