وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

الترتيب:.....

التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

من إعداد:

* نسيب دلال

* بيه صفاء

الموضوع

تحضير ودراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم

نوقشت يوم: 2021/ 06/21

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

أ.د. محبوب محمد الصادق	أستاذ تعليم عالي	رئيسا
أ.ريحية غاني	أستاذ مساعد –أ-	مناقشا
د. ميموني مراد	أستاذ محاضر– ب -	مؤطرا

السنة الجامعية:2021/2020

أنجز هذا العمل بمخبر إستغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

الإهداء

إلى الإمام الأعظم والسيد الأكرم إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ..إلى نبي الرحمة ونور العالمين أشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا محمد.

صلى الله عليه وسلم

إلى من نبض قلبها بين ضلوعي إلى آية العطاء، الملاك الطاهر مدرستي الأولى إلى نبع الحنان وجسر الأمان إلى من سهرت الليالي بقربي، إلى من فكرت في مستقبلي..وبدعوتها بلغت أملي يأحن وأعطف إحساس عرفته في حياتي راجية الله تعالى أن أنال رضاكي ولا أوفيه حقه مهما حاولت جاهدا.

أمي الغالية حفظها الله

إلى السراج المنير الذي أنار لي دربي إلى من سعى وشقي لأنعم بالراحة والهناء، إلى رمز التضحية والحب والوفاء إلى معلمي الأول ومثلي في هذه الحياة إلى الانسان الذي علمني أن أرتقي سلم الحياة بكل شجاعة وشموخ وكبرياء وشد على يدي حتى وصلت إلى ما أصبو إليه.

أبي العزيز

إلى من ساندوني في طريقي خطوة بخطوة حتى وضعت أقدامي على أول درجات النجاح إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله ..إلى بسمتي وفرحتي وألوان حياتي الزاهية ..إلى من يلهج بذكراهم قلبي ..ولأنكم معي لا أخشى الدهر.

إخوتي أخواتي

إلى من أشرح صدري عند رفقتهم وإلى من رافقوني طيلة الدرب وإلى من جمعتني معهم مقاعد الدراسة ..إلى من سطرت معهم على جدار الزمن أجمل وأحلى الذكريات إلى أهل الوفاء ومنبع الإخاء ورصيدي في الحياة .

أصدقائي الأوفياء

إلى الشموع التي أنارت لنا طريق المعرفة والعلم إلى كل من علمني حرفا حتى وصلت إلى هذه المرتبة من العلم إلى الذين حملوا في أعناقهم رسالة التدريس والخدمة الإنسانية.

أساتذتي الأفاضل

نهدي ثمرة جهدنا المتواضع دلال & صفاء

كلمة شكر

نشكر الله ونحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا على هذه النعمة الطيبة والنافعة نعمة العلم والبصيرة.

لا بدلنا وأن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة تعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد.

" كن عالما فإن لم تستطع فكن متعلما فإن لم تستطع فأحب العلماء فإن لم تستطع فلا تبغضهم "

وقبل أن نمضي نتقدم بأسمى آيات الشكر الجزيل والإمتنان والثناء الخالص والتقدير إلى نبع العون إلى من وجهنا دون وهن إلى الأستاذ الفاضل ومِؤطرنا في هذا العمل

" **الدكتور ميموني مراد**" إلى الذي نقول له بشراك قول رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"إن الحوت في البحر والطير في السماء ليّصلون على معلم الناس الخير"

كما يشرفنا أن نتقدم بالشكر الجزيل إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى الذين مهدو لنا طريق العلم إلى رئيس اللجنة الأستاذ الدكتور محبوب محمد الصادق و الأستاذ المناقش ريحية غاني اللذين قبلا الإشراف على تقييم هذه المذكرة وإلى جميع الأساتذة الأفاضل بكلية العلوم الدقيقة.

وكذلك نشكر كل من ساعدنا على إتمام هذا البحث وقدما لنا العون ومد لنا يد المساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة وإلى كل أعضاء مخبر إستغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)في كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي وخاصة مدير المخبر" أ.د رحومة فرحات " ومهندس المخبر السيد " قدة عثمان ".

كما نتقدم بجزيل الشكر لمدير والطاقم العامل بمركز التحاليل الكيميائية والفيزيائية بورقلة.

وإلى كل الزميلات والزملاء إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات والأفكار والمعلومات فلهم منا كل الشكر دمتم سالمين.

دلال &صفاء

فهرس المحتويات

الإهداء..... I
كلمة شكر..... II
فهرس المحتويات..... III
فهرس الأشكال..... VII
فهرس الجداول..... X
فهرس الرموزوالمصطلحات..... XI
مقدمةعامة..... 2
مراجع المقدمة..... 4

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة

1-1مقدمة..... 6
2-1 تاريخ النواقل الفائقة..... 6
3-1 ظاهرة الناقلية الفائقة..... 9
1-3-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة..... 9
2-3-1 خصائص المواد فائقة الناقلية..... 9
1-2-3-1 الخاصية الكهربائية..... 9
2-2-3-1 الخاصية المغناطيسية(المغنطة)..... 10
3-3-1 المقادير الحرجة..... 11
1-3-3-1 درجة الحرارة الحرجة..... 11
2-3-3-1 المجال المغناطيسي الحرج..... 12
4-1 أنواع النواقل الفائقة..... 12
1-4-1 النوع الأول..... 12
2-4-1 النوع الثاني..... 13
5-1 نظريةBCS..... 14
6-1 تطبيقات الناقلية الفائقة..... 16
1-6-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية..... 16
1-1-6-1 كابلات القدرة..... 16

1-6-1-2 الآلات الكهربائية 16
1-6-1-3 محددات التيار 17
1-6-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية 17
1-6-2-1 تطبيقات الطبية 17
1-6-2-2 القطارات الفائقة 18
1-6-2-3 المغناطيس الفائق 18
1-7 مركبات النظام BSCCO 19
1-7-1 البنية البلورية للطور Bi-2223 20
1-7-1-1 تموج البنية البلورية 22
1-7-2 أثر التطعيم في الطور Bi-2223 24
1-7-3 تأثير زيادة الأوكسجين ونقصانه في تكوين Bi2Sr2Ca2Cu3O10+δ 26
1-8 مراجع الفصل الأول 27

الفصل الثاني: طرق تحضير العينات وتقنيات التشخيص

2-1 مقدمة 33
2-2 طرق تحضير العينات 33
2-2-1 المسار الرطب 33
2-2-1-1 تقنية محلول-هلام 33
2-2-1-1-1 التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول-هلام 34
2-2-1-1-1-1 مرحلة الحلمأة 34
2-2-1-1-1-2 مرحلة التكاثف 34
2-2-1-1-1-3 مرحلة التجفيف 34
2-2-1-1-2 أنواع طريقة محلول-هلام 34
2-2-1-1-3 طريقة بيشيني Pechini 36
2-2-2 المسار الجاف 36
2-2-2-1 طريقة تفاعل الحالة الصلبة 37
2-3 تحضير العينات المدروسة 38

2-4 طرق تشخيص العينات..... 40
2-4-1 الأشعة السينية..... 40
2-4-1-1 إكتشاف الأشعة السينية..... 40
2-4-1-2 تعريف الأشعـة السينيـة..... 40
2-4-1-3 توليد الأشعة السينية..... 40
2-4-1-4 قانون براغ للحيود..... 41
2-4-1-5 تقدير حجم الحبيبات..... 42
2-4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 43
2-4-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 44
2-4-3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)..... 46
2-5 مراجع الفصل الثاني..... 49

الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج

3-1 مقدمة..... 52
3-2 العمل التجريبي..... 52
3-2-1 تحضير العينات..... 52
3-2-1-1 المرحلة 1(الوزن)..... 52
3-2-1-2 المرحلة 2 (الإنحلال)..... 53
3-2-1-3 المرحلة 3 (التهليم والإحتراق)..... 54
3-2-1-4 المرحلة 4 (السحق)..... 55
3-2-1-5 المرحلة 5 (الكلسنة والتقريص) 55
3-2-1-6 المرحلة 6 (التلبيد) 56
3-3 تحليل ومناقشة النتائج..... 58
3-3-1 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR 58
3-3-2 نتائج حيود الأشعة السينية XRD..... 60
3-3-2-1 نتائج التحسين..... 63
3-3-3-نتائج المجهر الإلكتروني الماسح SEM..... 70

3-3-3-1 نتائج الكلسنة الثانية..... 71
3-3-3-2 نتائج التلبيد..... 72
3-4 مراجع الفصل الثالث 74
الخاتمة العامة..... 77
الملاحق..... 80
الملخص..... 91

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الاول	
(1-1)	العالم الهولندي هايك كمارلين أونس	6
(2-1)	إنعدام المقاومة في النواقل الفائقة	6
(3-1)	التركيب التجريبي للحصول على الناقلية الفائقة في درجة حرارة عادية	8
(4-1)	درجة الحرارة الحرجة وسنة إكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية	8
(5-1)	يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية (غير فائقة الناقلية) بالأزرق	9
(6-1)	سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة	10
(7-1)	تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول	13
(8-1)	تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في النوع الثاني	13
(9-1)	صور العلماء:"Bardeen"،"Cooper"،"Schrieffer"	14
(10-1)	رسم توضيحي لأزواج كوبر	14
(11-1)	الشبكة البلورية	15
(12-1)	صورة لكابلات القدرة	16
(13-1)	محددات التيار	17
(14-1)	جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي	17
(15-1)	قطار مغناطيسي فائق	18
(16-1)	البنى البلورية لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	19
(17-1)	الخلية الأساسية للطور Bi-2223	21
(18-1)	خاصية التموج في مواضع بعض ذرات الطور Bi-2223	23
(19-1)	الإنتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي مع زيادة الأوكسجين	26
	الفصل الثاني	
(1-2)	مراحل تحضير العينات بطريقة Pechini	36
(2-2)	مخطط مراحل تحضير العينات بتقنية تفاعل الحالة الصلبة	38
(3-2)	مخطط يوضح مراحل تحضير العينات المدروسة بطريقة بيشيني	39
(4-2)	رسم تخطيطي لأنبوبة توليد الأشعة السينية	41
(5-2)	رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية	42
(6-2)	جهاز PROTO المستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية	43
(7-2)	يوضح مناطق الثلاث للأشعة تحت الحمراء	44
(8-2)	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء	45
(9-2)	مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل لتشخيص العينات المدروسة	45
(10-2)	رسم تخطيطي للمجهرالإلكتروني الماسح	46
(11-2)	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح توضح مسحوق التنغستن	47

(12-2) مجهر Zeiss Evo 15 المستعمل للحصول على صور البنية المجهرية للعينات. 48

الفصل الثالث

(1-3) المواد الأولية المكونة للعينات 52
(2-3) ميزان إلكتروني OHAUS 52
(3-3) بيشر يحتوي على المواد الأولية 53
(4-3) شكل المحلول عند بداية الإنحلال 53
(5-3) المواد العضوية المضافة 54
(6-3) شكل المحلول بعد الإنحلال التام 54
(7-3) تشكل الهلام 54
(8-3) بداية الإحتراق 54
(9-3) الإحتراق التام 54
(10-3) طحن المساحيق في هاون من الاغات 55
(11-3) الكلسنة 1للمساحيق في الفرن 55
(12-3) الة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع SPECAC 55
(13-3) الكلسنة 2 للأقراص في الفرن 56
(14-3) الأقراص في الفرن لعملية التلبيد 56
(15-3) العينة النهائية 56
(16-3) مخطط يلخص مراحل التحضير للعينات 57
(17-3) تجميع أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الإحتراق 58
(18-3) طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء بعد مرحلة التلبيد 59
(19-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm00 60
(20-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm005 61
(21-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm010 61
(22-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm015 62
(23-3) مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm020 62
(24-3) مظهر التحسين للعينة Sm00 63
(25-3) مظهر التحسين للعينة Sm005 64
(26-3) مظهر التحسين للعينة Sm010 64
(27-3) مظهر التحسين للعينة Sm015 65
(28-3) مظهر التحسين للعينة Sm020 65
(29-3) منحنى تغيرات ثابتي الشبكة aوbبدلالة نسبة التطعيم x(Sm) 67
(30-3) منحنى تغيرات الثابت c بدلالة نسبة التطعيم x(Sm) 68
(31-3) منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2223 بدلالة نسبة التطعيم 69
(32-3) منحنى تغيرات متوسط حجم الحبيبات D بدلالة نسبة التطعيم x(Sm) 70

(33-3) صور البنية المجهرية للعينات بعد مرحلة الكلسنة الثانية حيث: 71
(a) Sm00, (c) Sm010, (d) Sm015, (e) Sm020
(b)Sm005
(34-3) صور البنية المجهرية للعينات بعد مرحلة التلبيد حيث: 72
(a) Sm00, (c) Sm010, (d) Sm015, (e) Sm020
(b)Sm005

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-1)	يوضح مقارنة بين سلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق مثالي	11
(2-1)	بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	20
(3-1)	إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2223	22
(4-1)	شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	23
(5-1)	أهم الاثار التي يحدثها التطعيم في الطور Bi-2223	24
	الفصل الثاني	
(1-2)	تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة	35
	الفصل الثالث	
(1-3)	التعريف بالعينات	53
(2-3)	نوع الرابطة والتردد الموافق لها	59
(3-3)	ثوابت الشبكة المحسنة	66

الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

a	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)
a*	أحد أشعة الفضاء المعكوس
B	الحقل المغناطيسي (Tesla)
b	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)
b*	أحد أشعة الفضاء المعكوس
C	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)
c*	أحد أشعة الفضاء المعكوس
d	الحيود عن الستوكيومترية
D	حجم الحبيبات (nm)
3D	ثلاثي الأبعاد
d_{hkl}	المسافة بين المستويات الشبكية (Å)
E_g	طاقة الفجوة (eV)
H	المجال المغناطيسي (Tesla) ويمثل أيضا شعاع الموضع لشبكة المعكوسة
H_c	المجال المغناطيسي الحرج (Tesla)
Ic	التيار الحرج (A)
Jc	كثافة التيار الحرج (A/m^2)
M	التمغنط (A/m)
R_P	عامل شكل الإنعراج [-]
R_{WP}	عامل الوزن [-]
q	شعاع التموج
T	درجة الحرارة (C°) أو (k)
Tc	درجة الحرارة الحرجة (k)
Tc^{onest}	درجة الحرارة الحرجة البدئية (k)
X	الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة [Å]
Y	الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة [Å]
Z	الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة [Å]

الحروف اليونانية

$\gamma\ \beta\ \alpha$	الزوايا بين محاور الشبكة البلورية (°)
ΔT	عرض الإنتقال من الحالة العادية الى الحالة الفائقة (k)
θ	زاوية الإنعراج(°) وأيضا تمثل الزاوية بين الإشعاع الوارد والمستوي hkl
λ	طول الموجي للأشعة السينية (Å)
λ_L	عمق الإختراق (m)

ρ	المقاومة الكهربائية (Ω.m)
χ	قابلية المغنطة

الوحدات

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

الثوابت الفيزيائية

C	سرعة الضوء في الفراغ ($3*10^8$ m/s)
h	ثابت بلانك ($6.62*10^{-34}$J.s)
e	شحنة الإلكترون ($1.60219*10^{-19}$c)
K	معامل شيرر 0.9
K_B	ثابت بولتزمان ($1.380664*10^{-23}$J/k)
μ_0	سماحية الفراغ ($4*3.14*10^{-7}$ H/M)
$\hbar$	ثابت ديراك ($1.0541*10^{-34}$ J.s)

المؤشرات

hkl	قرائن ميلر

الاختصارات

HTS	النواقل الفائقة عالية الحرارة
LTS	النواقل الفائقة التقليدية
BCS	نظرية باردين وكوبر وشريفر

Bi-2223	إختصار للمركب المدروس $Bi_2\ Sr_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{10}$
BSCCO	النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O
GOF	معامل جودة التحسين
MRI	الرنين المغناطيسي
NMR	الرنين المغناطيسي النووي
LEVRES	مخبر إستغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية
OPIT	مسحوق الأكاسيد داخل أنبوب
XRD	إنعراج الأشعة السينية
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
Sol-Gel	محلول -هلام
EDTA	حمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي الأسيتيك (Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid)

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تصنف المواد على أساس قدرتها للنقل الكهربائي إلى عوازل (Insulators)، أنصاف نواقل (semiconductors) ونواقل (conductors). ولكن هناك نوع آخر وهو ما يعرف بإسم النواقل الفائقة (Superconductors) [1].

إن الناقلية الفائقة هي ظاهرة تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات الحرارة المنخفضة جدا والتي تقترب من الصفر المطلق (0k) حيث تسمح في هذه الظروف الخاصة بمرور الكهرباء خلالها دون أي مقاومة كهربائية تقريبا (R=0) [2]، بالإضافة إلى طردها للمجال المغناطيسي المطبق عليها خارجيا، وهما خاصيتان بارزتان لهذه المواد حيث جعلا منها مواد ذات تطبيقات متعددة. من المعلوم أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي سبب في ضياع وفقد كثير من الطاقة وإرتفاع حرارة كثير من الأجهزة الكهربائية. من ناحية أخرى فإن المجال المغناطيسي يتغلغل في جميع المواد العادية دون إستثناء، وهذا ما لا يمكن أن نجده في حالة الناقل الفائق في ظروف معينة، الأمر الذي ساهم في فتح مجالات متعددة للتطبيقات التي تعتمد على هذه الظاهرة [1].

كان أول إكتشاف لهذه الظاهرة عام 1911م من طرف العالم الهولندي كمارلين أونس Kamerlingh Onnes الذي لاحظ عند قيامه لتجربته الشهيرة إنخفاض مقاومة الزئبق الصلب ونزولها المفاجئ إلى قيمة قريبة جدا من الصفر عند درجة حرارة منخفضة جدا تصل إلى (4.2k) أي(-269°C)[3] والتي توافق درجة الهليوم السائل. لذا كان لهذا الإكتشاف أهمية كبيرة وخلق المنافسة بين الباحثين من أجل إيجاد تفسير علمي لهذه الظاهرة من جهة، ومن جهة أخرى البحث على تحضير مواد تمتلك هذه الخواص لكن عند درجات حرارة تقترب أكثر ما يمكن من درجة حرارة الغرفة لأن تسييل غاز الهليوم كان مكلفا جدا. ولتحقيق هذا الأخير تضاعفت الجهود إلى أن توصل الباحثون في سنة 1988م إلى إكتشاف مركبات ترتكز على عنصر البزموث (Bi) والشهيرة في وسط المواد فائقة الناقلية بمركبات النظام BSCCO [4]، والذي يحتوي على عدة أطوار يندرج تحت كل منها العديد من المركبات ذات الصيغة الكيميائية المتقاربة، من بين هذه الأطوار هو الطور Bi-2223 والذي يمكن أن تتأثر خصائصه البنيوية والفيزيائية بالعديد من العوامل ومن بينها التطعيم.

لقد تم في هذا العمل تحضير ودراسة بنية أحد المركبات الذي ينتمي إلى الطور Bi-2223 المطعم بـعنصر السماريوم (Sm) وهو أحد العناصر الترابية النادرة في مواضع البزموث (Bi) والمحضر بطريقة محلول هلام و تحديدا طريقة بيشيني. وقد طرحنا إشكالية كانت سببا لهذه الدراسة وهي:

مامدى تأثير التطعيم بالسماريوم في مواضع البزموث على خصائص البنيوية والفيزيائية للمركب

؟$Bi_{1.6-x}Pb_{0.4}Sm_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$

حيث تضمنت هذه الدراسة ثلاث فصول رئيسية هي:

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة

سنعرض جزءا نظريا نعرف من خلاله ظاهرة الناقلية الفائقة، تاريخها، خصائصها، أنواعها وأهم نظرية لها وتطبيقاتها وشرح لمركبات النظام والبنية البلورية له وأثر التطعيم عليه.

الفصل الثاني: يحتوي على عرض لأهم الطرق المستعملة لتحضير المركب المقصود بالدراسة بالإضافة إلى مختلف التقنيات التي إستعملت خلال هذا العمل بهدف تشخيص العينات (إنعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني الماسح).

الفصل الثالث: فيه تم عرض طريقة تحضير العينات (طريقة بيشيني) ومختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

مراجع المقدمة العامة

المراجع العربية

[1] م. علي كاظم بدر، ح. خزعل عبد علي،**"مواد فائقة التوصيل الكهربائي"**، بكالوريس في علوم الكيمياء جامعة القادسية، العراق، 2016.

[2] ف. محمد عبد، دراسة تأثير التعويض الجزئي لعنصر Ag على الخصائص التركيبية و السطحية و الكهربائية للمركب $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية، مجلة كلية التربية (جامعة بابل)،69 -78، 2012.

المراجع الأجنبية

[3] H. K. Onnes,Leiden Comm,120b,122,124c, 1911.

[4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fubutomi and T. Asano, A new high oxide

superconductor without a rare earth element, Japan. J. appl. phys. 27(2), L209-L210, 1988.

الفصل الأول:

عموميات حول
النواقل الفائقة

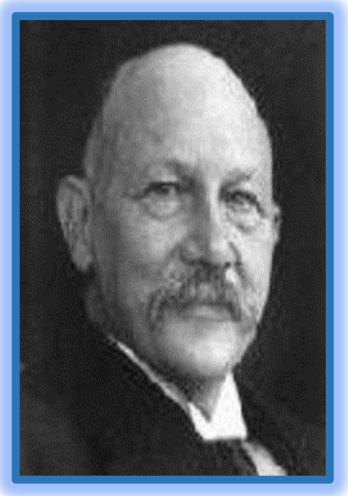
1-1 مقدمة

إن ظاهرة الناقلية الفائقة التي تتجلى عند درجة حرارة منخفضة جدا تسمى بدرجة الحرارة الحرجة لبعض المواد أين تصبح مقاومتها معدومة، أدت إلى الإهتمام الكبير لها في جميع النواحي سواءا في دراستها أو في إستعمالها، حيث فتحت طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة. تتميز هذه المواد بخاصيتين بارزتين وذات أهمية كبيرة وهما إنعدام المقاومة (الخاصية الكهربائية) وطردها للمجال المغناطيسي الخارجي (الخاصية المغناطيسية)، وعليه سنحاول في هذا الفصل عرض بعض العموميات عن ظاهرة الناقلية الفائقة وأنواع النواقل الفائقة، بالإضافة إلى بعض من تطبيقاتها. ثم نعرج على عرض لأهم ما يميز البنية البلورية للطور قيد الدراسة وآثار التطعيم عليه [1].

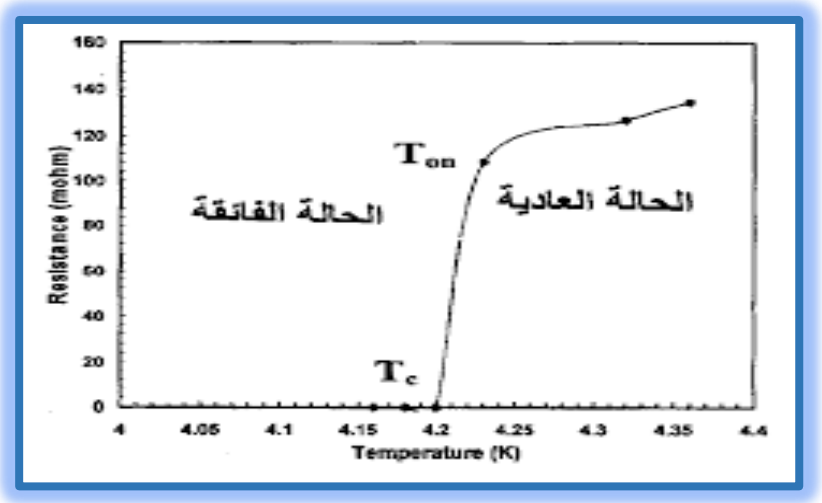
2-1 تاريخ النواقل الفائقة

يعتبر إكتشاف النواقل الفائقة واحد من الإكتشافات العظيمة في القرن العشرين، ليس لأن البشرية لم تتوصل لأقصى ما يمكن فعله بواسطتها فحسب، بل لأن النظريات التي تفسر سلوك النواقل الفائقة ما تزال قيد المراجعة المستمرة حتى الأن.

لوحظت خاصية الناقلية الفائقة لأول مرَة في الزئبق عام 1911م من قبل العالم الفيزيائي الهولندي (هايك كامرلينغ أونس H. k. onnes) [2] (الشكل 1-1). فقد قام بدراسة المقاومة الكهربائية للمعادن في درجات الحرارة المنخفضة لمعرفة إذا ما كانت ستتابع إنخفاضها الخطي مع إنخفاض درجة الحرارة ،أم ستثبت عند قيمة محددة، فتبين له من خلال تبريده للزئبق عند درجة الحرارة الهيليوم السائل والذي تمكن من تمييعه عام 1908 م، ووجد أن المقاومة الكهربائية للزئبق تنهار وتؤول إلى أقل من ($10^{-5}\Omega$) (الصفر تقريبا) بصورة مفاجئة وسريعة بجوار(4.2K) أي (-269°C) ومن ثم أطلق على هذه الظاهرة بالناقلية الفائقة، لأن النقل الكهربائي يصل إلى ما لانهاية عند هذه الدرجة، واصطلح بعد ذلك تسمية درجة الحرارة التي تفقد المادة عندها مقاومتها وتتحول من مادة عادية إلى ناقل فائق بدرجة الحرارة الحرجة (Tc) ، بينما درجة الحرارة التي تبدأ عندها المقاومة الكهربائية في الإنخفاض المفاجئ سميت بدرجة الحرارة الحرجة البدئية (Tc^{onset}) ، كما يعرف الفرق بين درجة الحرارة الحرجة ودرجة حرارة الحرجة البدئية بعرض الانتقال (ΔT) كما هو موضح في الشكل (1-2).



الشكل (1-1): العالم الهولندي هايك كمارلين أونس[3].



الشكل (1-2): إنعدام المقاومة في النواقل الفائقة[3].

في عام 1913م حاز العالم أونس على جائزة نوبل في الفيزياء بسبب هذين الإكتشافين. وشهدت العشرينيات والثلاثينيات من القرن الماضي حركة بحث متنامية هدفت إلى الحصول على نواقل فائقة عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً، بإستخدام وسائط تبريد أقل كلفة وتعقيداً. وتحققت نتائج مشجعة في هذا المضمار حيث أن في عام 1933م حدثت نقلة كبرى بعدما قام الباحثان الألمانيان فالتر مايسنر (M.Walther) وروبرت أوشسينفليد (R. Ochsenfeld) بإكتشاف أن المواد فائقة الناقلية تقوم بصد أي مجال مغناطيسي يطبق عليها [4]، إذ تقوم التيارات المستحثة بصد المجال المغناطيسي الذي من شأنه أن يخترق المادة الفائقة، وهذا ماعرف ب(تأثير مايسنر)الذي يظهر بالتنافر بين المغناطيس والمجال المغناطيسي الناشئ عن تيار الناقل الفائق إلى رفع وتعليق المغناطيس في الهواء في درجات حرارة أقل من درجةالحرارة الحرجة [5].

وفي عام 1957م وضع الفيزيائين الأمريكين الثلاثة جون باردين (J. Bardeen) وليون كوبر (L. N. Cooper) و جون شريفر (J.R . Schrieffer) تفسيراً للناقلية الفائقة، عُرف بإسمهم أو إختصارا (نظرية BCS) وقد نالوا عنها جائزة نوبل في الفيزياء عام 1972م [6].

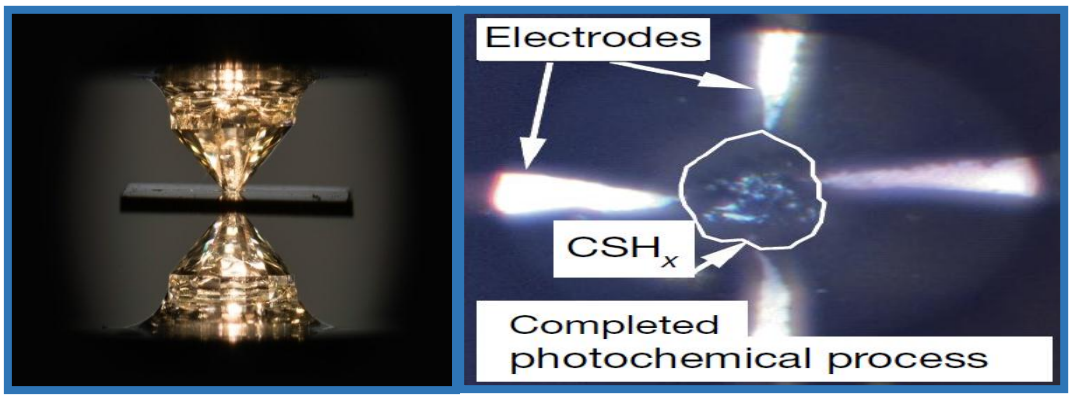
في أوائل أربعينات القرن الماضي تم إكتشاف مركب النيوبيوم Nb الذي وصلت درجته الحرجة إلى حوالي 15K، وبعدها إستمرت الأبحاث مدة ثلاثين عاما وصولا لعام 1973م حيث تم إضافة مركب جديد من سبيكة الجرمانيوم والنيوبيوم (Nb_3Ge) ذو درجة حرارة حرجة تصل إلى 23K، تلاه قفزة كبيرة في سجل المواد فائقة الناقلية، وفي عام1986م بعدما تمكن كل من جورج بدنورز (J.G. Bednorz) و كارل ميولار (K. A. Muller) من نشر مقال حول نجاحهما في تحضير مركب سيراميكي هو$LaBa_2Cu_3O_7$ درجته الحرجة وصلت إلى 30k، والذي أمكنهما الحصول على جائزة نوبل [7].

في عام 1987م قامت مجموعة بحث في جامعة هيوستن مع مجموعة مماثلة في جامعة ألاباما الأمريكيتين بإستبدال عنصر اللنتانيوم La بعنصر الاريتيوم Y للحصول على السيراميك $YBa_2Cu_3O_{7-X}$ وصلت حرارة التحول إلى أكثر من 90 K والتي فاقت ولأول مرة في التاريخ درجة النتروجين السائل التي تقدر 77k[8].

وفي عام 1988م تم إكتشاف المركب Bi-Sr-Ca-Cu-O ذو درجة حرارة التحول البالغة 110K[9].

بعدها تم إكتشاف المركب Tl-Ba-Ca-Cu-O الذي يفقد مقاومته الكهربائية نهائيا عند 125 K، وخلال تلك الفترة لم يتم إضافة مركبات جديدة إلا في عام 1993م أضيف مركب الزئبق Hg- Hg-Ba-Ca-Cu-O والذي يتحول عند 135K[10].

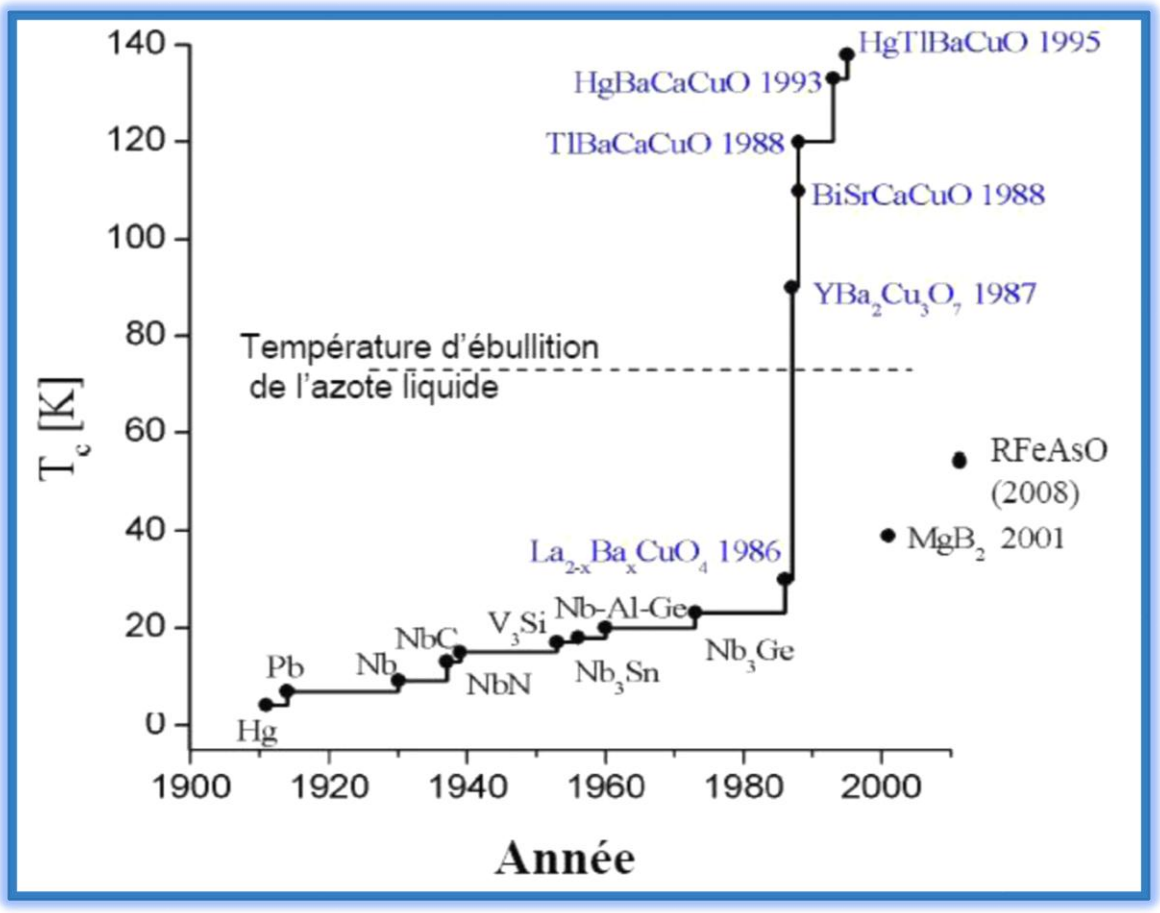
مؤخرا وفي سنة 2020م وعلى يد فريق بحث في جامعة نيويورك الأمريكية تم إكتشاف أن الناقلية الفائقة تحققت في درجة الحرارة العادية لمركب مكون من الكربون، الهيدروجين والكبريت ولكن في ظروف خاصة جدا لا سيما الضغط الذي يجب أن يكون في حدود ثلاث ملايين ضغط جوي (3000000 atm) بإستعمال الماس كما يبينه الشكل(1-3) [11].



الشكل (1-3): التركيب التجريبي للحصول على الناقلية الفائقة في درجة حرارة عادية.

وبإكتشاف المركبات التي تفوق حرارتها درجة غليان النتروجين 77 K دخلنا عصرا جديدا من النواقل الفائقة والتي اصطلح عليها بالنواقل فائقة الناقلية عالية الحرارة High Temperature Superconductors ويرمز لها إختصارا ب HTS، والتي لها أهمية خاصة حيث أن إستخدام النيتروجين السائل أقل تكلفة في تحضيره ونقله وحفظه مما يبشر بتطبيقات كثيرة في حين أن الفئات السابقة أطلق عليها إسم النواقل فائقة الناقلية التقليدية Low Temperature Superconductors ويرمز لها إختصارا ب LTS [12].

يبين الشكل (1-4) التطور الزمني لإكتشاف مختلف المركبات فائقة الناقلية.



الشكل (1-4): درجة الحرارة الحرجة وسنة إكتشاف بعض المركبات فائقة الناقلية**[13].**

3-1 ظاهرة الناقلية الفائقة

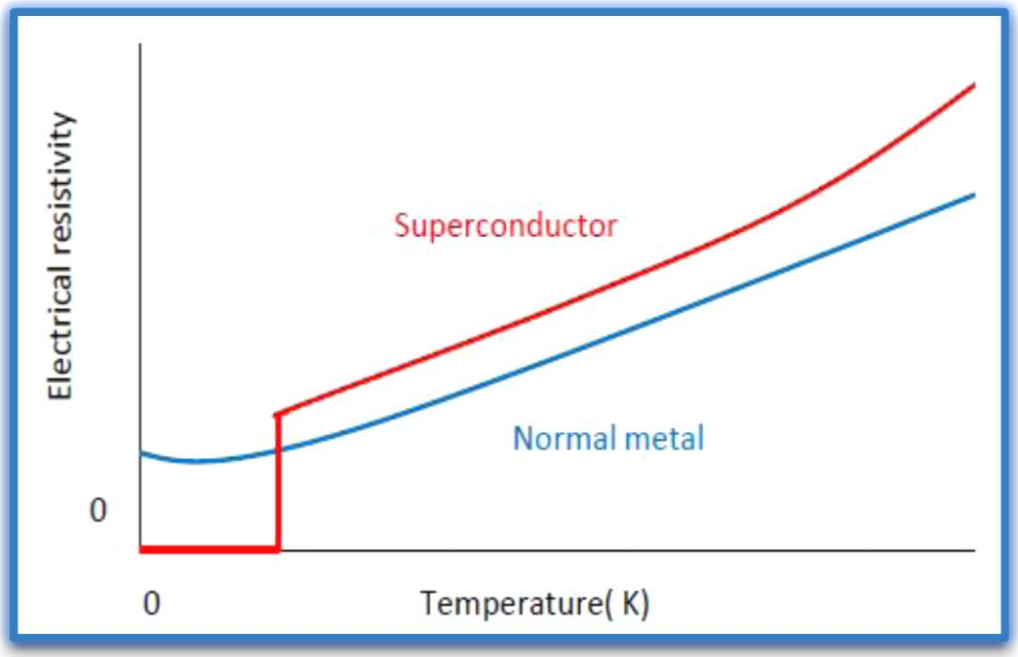
1-3-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة

هي أحد أهم الظواهر في فيزياء الحالة الصلبة وذلك لكون المواد التي تتصف بهذه الظاهرة تكاد تكون مقاومتها معدومة أي بمعنى آخر أن التيار الكهربائي يسري فيها دون أي مقاومة وهذا ما يجعلها تتميز بخصائص كهربائية خاصة [14]، وتحدث هذه الظاهرة في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جدا تقترب من الصفر المطلق والتي تدعى بدرجة الحرارة الحرجة Tc [2]،وتتصف هذه المواد أيضا بطردها للمجال المغناطيسي الخارجي عن طريق توليد مجال مغناطيسي ذاتي عند الوصول إلى أقل من قيمة محددة تسمى المجال المغناطيسي الحرج Hc [4]. ظاهرة الناقلية الفائقة ظاهرة تفسرها ميكانيكا الكم، ولا يمكن فهمها على أساس أنها تجسيد لظاهرة الناقلية المثالية ضمن إطار الميكانيك الكلاسيكي [15].

2-3-1 خصائص المواد فائقة الناقلية

1-2-3-1 الخاصية الكهربائية

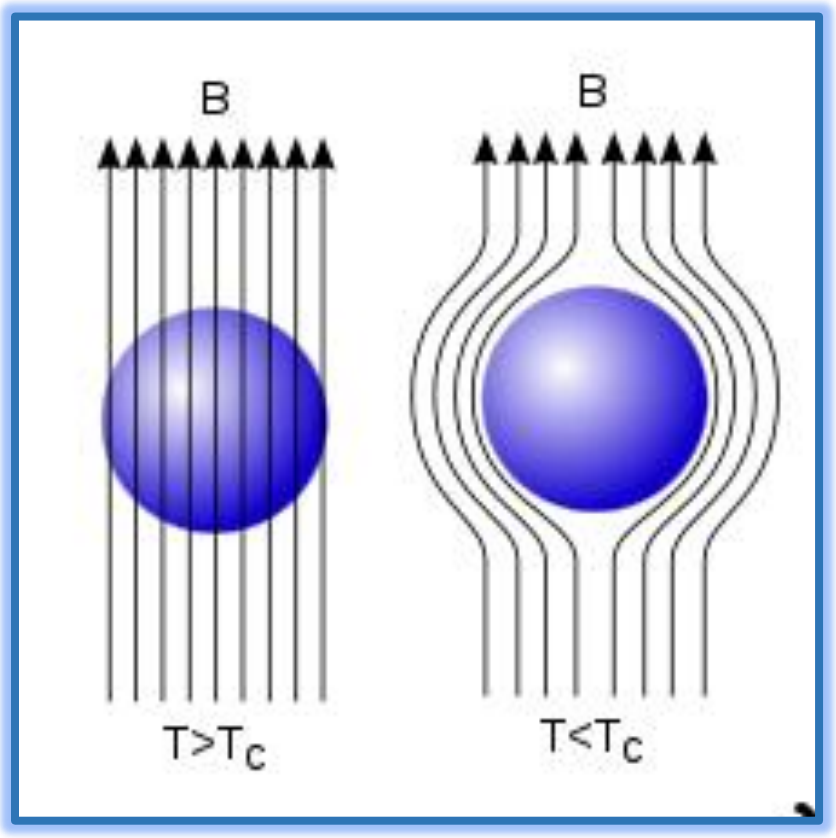
إن مقاومة التيار في جميع المواد العادية هي السبب في فقدان الكثير من الطاقة والتي هي السبب أيضا في تلف الكثير من الأجهزة وإرتفاع درجة حرارتها، أما في المواد فائقة الناقلية فمقاوميتها للتيار الكهربائي تصل تقريبا إلى الصفر($< 10^{-25}\Omega m$) وهذا يحدث عند درجة حرارة T_C حيث يتم الإنتقال السريع والمفاجئ من الحالة العادية إلى حالة الناقلية الفائقة ويوافقها إنتقال في الطور[16]. كما هو موضح في الشكل(1-5).



الشكل (1-5): يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية (غير فائقة الناقلية) بالأزرق [17].

1-2-3-2 الخاصية المغناطيسية(المغنطة)

يظهر تأثير ظاهرة المغنطة عندما تتحول المادة من الحالة العادية إلى الحالة الناقلية الفائقة فتكون عندها المادة حساسة جدا للمجال المغناطيسي [18]، وذلك عندما يتم خفض درجة الحرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة ووضعها في حقل مغناطيسي خارجي فيتم طرد هذا الأخير من المادة مهما ضعفت شدته وتكون قابلية المغنطة χ مساوية الى القيمة (1-) وهو ما يسمى بفعل مايسنر (Meissner). يعود هذا السلوك إلى تكوُّن تيارات سطحية رافضة للمجال المغناطيسي تجعله لا يخترق المادة فائقة الناقلية، هذه التيارات تنشئ أثناء الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية بسبب التغيرات المفاجئة للروابط الذرية والجزيئية للمادة [19].

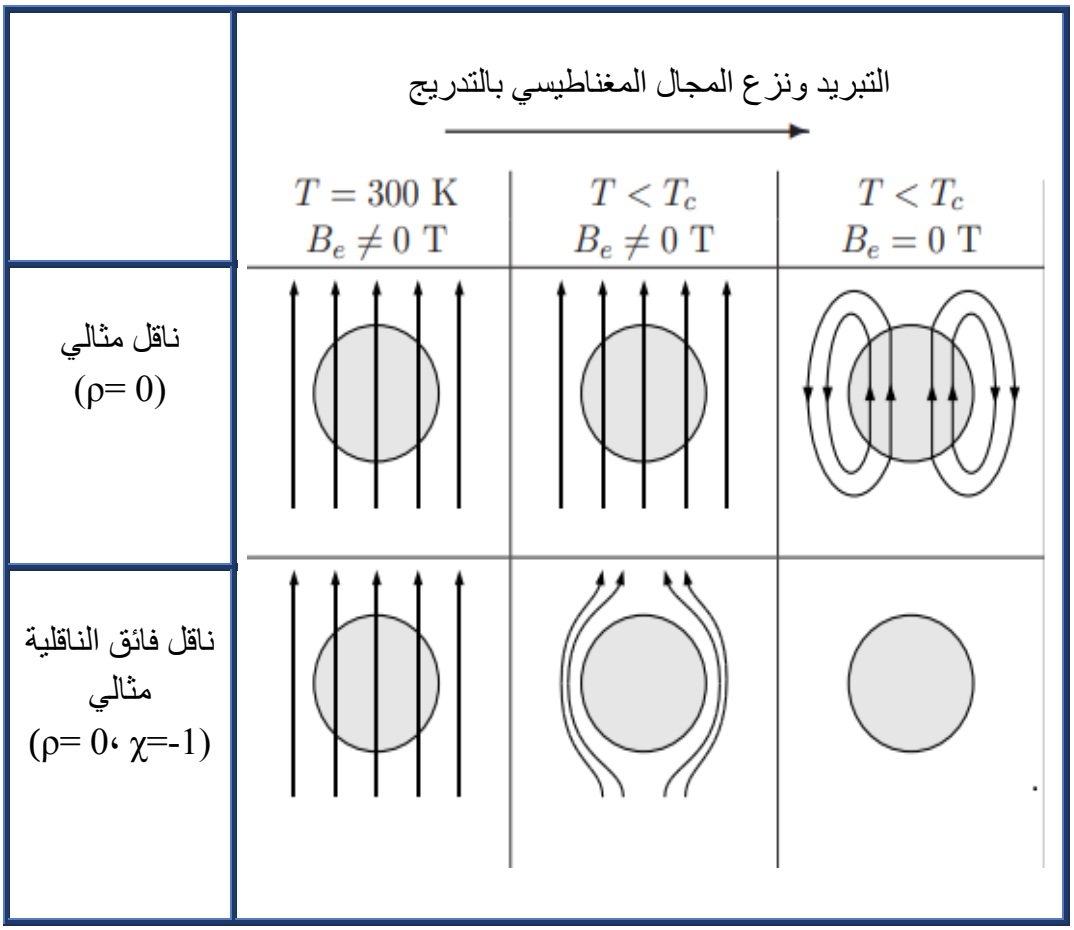


(ب) **(أ)**

الشكل(1-6): سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة [4].

(أ) في حالة ناقل فائق. **(ب)** في حالة ناقل عادي.

الجدول(1-1): يوضح مقارنة بين سلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق مثالي [20].



3-3-1 المقادير الحرجة

1-3-3-1 درجة الحرارة الحرجة

وهي درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة العادية إلى حالة النقل الفائق وتُعرف أيضاً بدرجة الحرارة الحدية (العتبة)، وهي أقل من 23k للمواد التي لها درجة حرارة حرجة منخفضة (LTS) وفي حدود 100 K وأكبر منها للنواقل الفائقة المعروفة بدرجة حرارة عالية (HTS) [19].

تتغير قيمة درجة الحرارة الحرجة وفقا للعوامل التالية:

- نقاوة المادة.
- الضغط المسلط على المادة.
- سمك المادة.
- الشحنة الكهروستاتيكية على المادة.

وكان الإعتقاد السائد أن الدرجة الحرجة لجميع المواد فائقة الناقلية هي درجة حرارة ثابته تقدر ب

70k ولكن بعد إجراء التجارب تبين أن درجة التحول تختلف بإختلاف المادة الناقلة فمثلا الزئبق يصل إلى المقاومة الصفرية في درجة حرارة تقدر بـ 4k، وهو ما غيَّر المفهوم العام للنواقل وفتح المجال للبحث عن مواد يمكن أن تصل مقاومتها الصفرية في درجة حرارة الغرفة 298k، مما يمكننا من إستخدامها في مجالات كثيرة[21].

1-3-3-2 المجال المغناطيسي الحرج

يعرف المجال المغناطيسي الحرج بأنه المجال الذي تتحول عنده المادة من حالة فائقة النقل إلى حالة النقل الإعتيادي، وتعتمد قيمة المجال المغناطيسي على نوعية المادة وعلى درجة الحرارة. يعتبر المجال المغناطيسي ثاني مقدار حرج يميز المواد فائقة الناقلية وهو القيمة التي إذا تجاوزها الحقل المغناطيسي المطبق تختفي على إثره الناقلية الفائقة وتعطى عبارة الحقل المغناطيسي داخل المادة بالعلاقة التالية [5]:

$$B = \mu_0 (H+M) \quad \text{.....(1-1)}$$

حيث:

μ_0 : هي السماحية المغناطيسية في الفراغ.

H : هو المجال المغناطيسي داخل المواد.

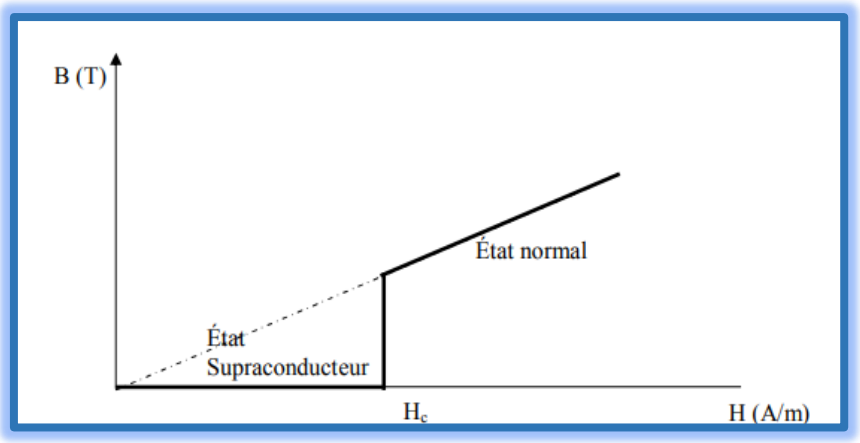
M : هي المغنطة.

1-4 أنواع النواقل الفائقة

1-4-1 النوع الأول

هي النواقل الفائقة التي تتميز بمجال مغناطيسي حرج واحد حيث عند وصول المجال المغناطيسي إلى هذه القيمة يتم طرد المجال المغناطيسي الخارجي ويخترق المجال المغناطيسي بسمك طول إختراق لندن(λ_L) وتنشأ عنه تيارات فائقة وعند تجاوز هذه القيمة يتم فقد خاصية النقل الفائق. سلوك هذا النوع من النواقل الفائقة بسيط لأن هناك حالتين فقط حيث تتوافق الحالة العادية مع قيمة عالية للمقاومة وحالة فائقة الناقلية مع قيمة مقاومة صفرية وديا مغناطيسية مثالية للناقل الفائق [19] كما يبينه الشكل(1-7).

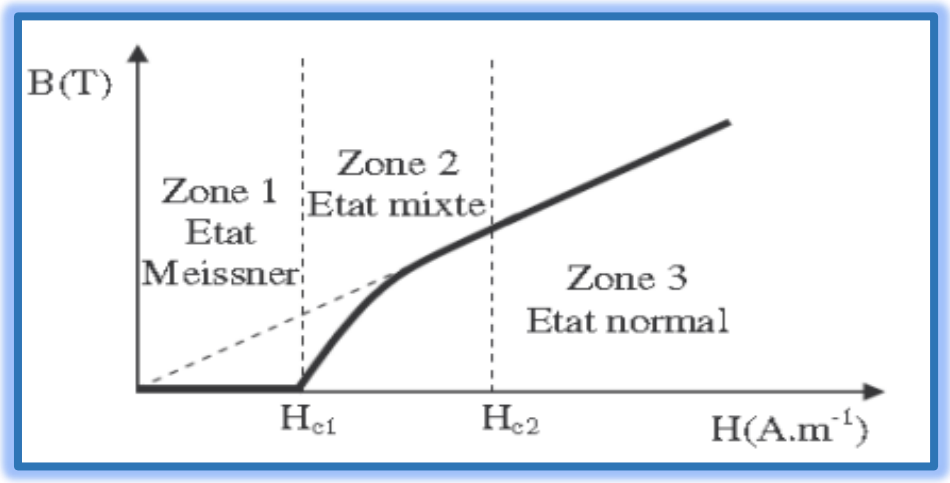
تطبيقات هذا نوع من المواد محدودة والسبب في ذلك هو التكلفة العالية من جهة ومن جهة أخرى محدودية المجال المغناطيسي مع قيمة لا تتجاوز 0.2 تسلا [19]، ولا يعود الناقل إلى النقل الفائق إلا بعد تسخينه فوق درجة تحوله ثم تبريده مرة ثانية. كما يسمى هذا النوع أيضا بالنواقل الفائقة ذات درجة حرارة منخفضة (LTS).



الشكل(1-7): تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول[22].

1-4-2 النوع الثاني

هي النواقل التي تتميز بمجالان مغناطيسيان حرجان H_{c1} و H_{c2} حيث تكون قيمة H_{c1} أقل من H_{c2}. فإذا تعدت قيمة المجال المسلط القيمة H_{c1} ولم تتجاوز القيمة H_{c2} سيكون الإختراق جزئي للناقل ولن ينتقل إلى الحالة العادية بل سيكون في حالة مختلطة، أما إذا تجاوز المجال القيمة H_{c2} فإن الناقل سيصل إلى الحالة العادية لأنه سيخترق من طرف المجال بصورة كلية [23]. يطلق على هذا النوع أيضا بالنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية (HTS).



الشكل(1-8): تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في النوع الثاني [22].

المنطقة1

هي المنطقة المتواجدة في المجالات التي تكون أقل من H_{c1} من وفيها تكون المادة في حالة فائقة الناقلية حيث يكون التأثير الديامغناطيسي مثاليا.

المنطقة 2

هي المنطقة المتواجدة بين المجالين H_{c1} وH_{c2} وفيها تكون المادة في الحالة المختلطة بحيث تكون الديامغناطيسية جزئية ويكون إختراق المجال المغناطيسي للناقل عبر قنوات على شكل أنابيب تسمى الدوامات.

المنطقة 3

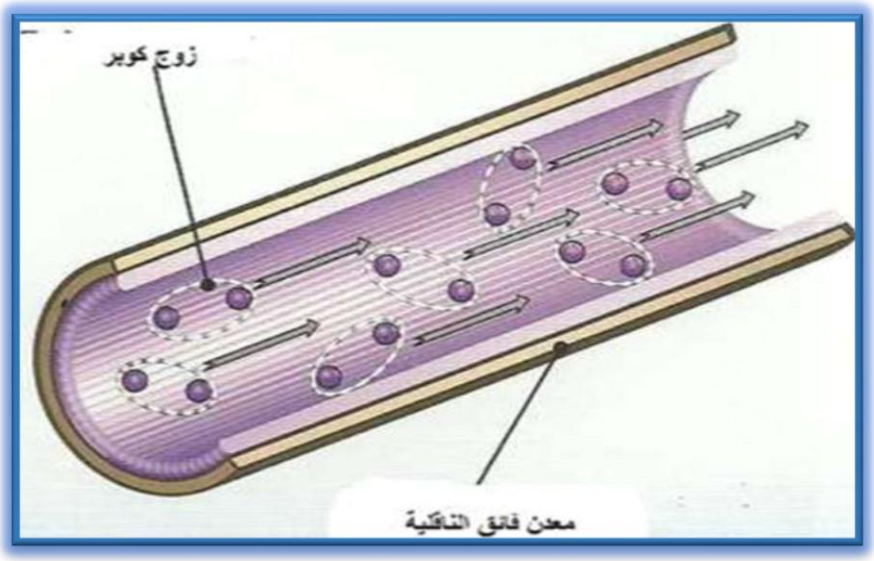
هي المنطقة المتواجدة بعد المجال H_{c2} أين يتم إنتقال مادة الناقل إلى الحالة العادية مع مقاومة كهربائية عالية ولقيم أكبر للمجال المغناطيسي[22].

5-1 نظرية BCS

وضعت هذه النظرية من قبل ثلاث فيزيائيين أمريكيين وهم كل من "Bardeen"، "cooper"، "Schrieffer" عُرفت بإسمهم أو إختصارا نظرية (BCS) وهي أول نظرية ميكروسكوبية للناقلية الفائقة فسرت الناقلية الفائقة التقليدية [24].

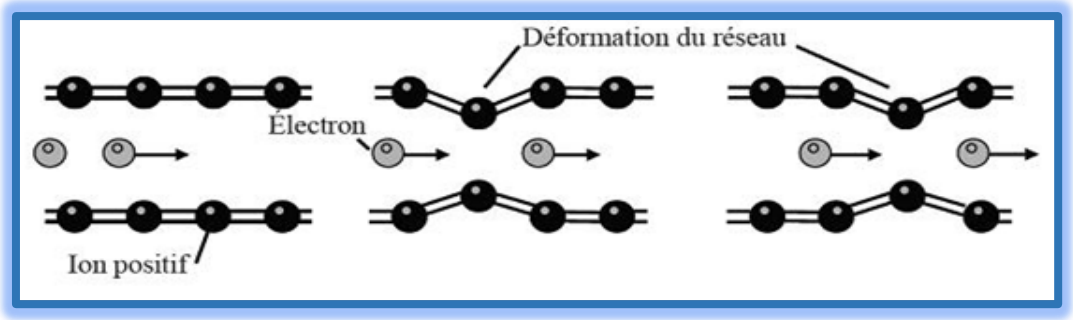
الشكل (1-9): صورة العلماء:"Schrieffer"،"Cooper"،"Bardeen"[25].

المبدأ الأساسي لهذه النظرية يقوم على التفاعل بين الفونون (إهتزاز الشبكة البلورية) والإلكترون، وقد أشارت إلى أن هناك قوى ترابط تنشأ بين الإلكترونات في المواد الفائقة بحيث يحدث تجاذب بين الإلكترون ونظيره عن طريق الشبكة البلورية لتكوين ما يسمى بأزواج كوبر[1] الشكل (1-10).



الشكل(1-10): رسم توضيحي لأزواج كوبر[26].

يفسر ذلك على أنه عندما يمر الإلكترون الأول بين الأيونات فإنه لزمن قصير جدا يؤدي إلى إنجذابها إليه فيجعلها متقاربة من بعضها مما يؤدي إلى زيادة التركيز الشحنة الموجبة لحظيا في المنطقة أي جعلت هذا الإلكترون محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة بحيث تكون أكبر من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني وبذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما كما في الشكل (1-11) وهذا ما يطلق عليه حسب النظرية الكمية بمبدأ تبادل التفاعل من خلال الفونون [23].



الشكل(1-11): الشبكة البلورية[27].

إن زوج الإلكترونات يعتبر بوزونا ذو سبين صحيح، وعليه فإنه يخضع لقواعد إحصاء بوز-إينشاتين ووجودها في هذه الحالة يمكنها من الحركة في البلورة دون إحتكاك.

إن وضع الأزواج الإلكترونية يجعل الشبكة لا تؤثر في حركتها على الإطلاق وبالتالي فهي تتحرك دون مقاومة، مما يسبب حصول ظاهرة الناقلية الفائقة بمجرد التبريد إلى درجة حرارة معينة تنقسم الإلكترونات إلى جزء عادي وجزء فائق، وبالتالي تتكون فجوة في طاقة الناقل بين الحالات التي تحتوي على الأزواج الإلكترونية والإلكترونات العادية، تعد هذه الفجوة Eg ميزة خاصة بالنواقل الفائقة. كما تكون فجوة في الطاقة بين الحالات المملؤة تماما بالإلكترونات وبين الحالات الفارغة، وتتنبأ هذه نظرية بعلاقة ترابط الفجوة بدرجة التحول للناقل عند الصفر المطلق[28]:

$$Eg=3.53K_BTc\text{…….....(2-1)}$$

حيث:

k_B: يمثل ثابت بولتزمان.

تعد هذه العلاقة من أهم ما تحدثت عليه هذه النظرية التي تنص على أن طاقة الفجوة مرتبطة مباشرة بدرجة الحرارة الحرجة كما يوجد علاقة أخرى تبين قيمة المجال المغناطيسي الحرج للنواقل والتي تكتب كالتالي[28]:

$$H_c(T)=H_c(0)[1-\alpha(T/T_c)^2] \text{ …….. (3-1)}$$

حيث:

α: ثابت.

$H_c(0)$: المجال المغناطيسي عند الصفر المطلق.

6-1 تطبيقات الناقلية الفائقة

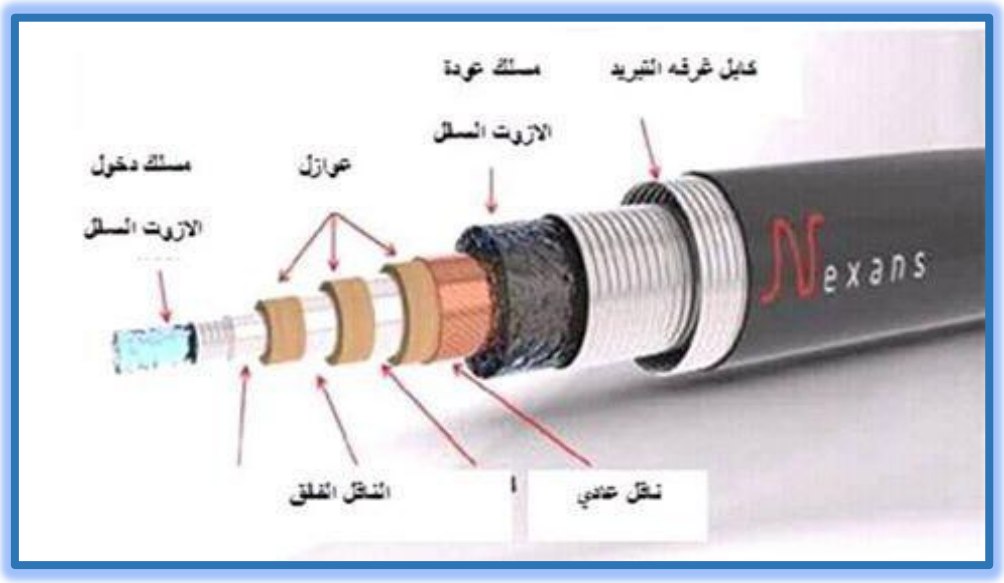
إن للمواد فائقة الناقلية تطبيقات عديدة في مختلف المجالات التكنولوجية وذلك حسب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية.

1-6-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية

في هذا نوع من التطبيقات يمكن نقل الطاقة الكهربائية عبر مسافات بعيدة دون فقد للطاقة المتولدة أو أي جزء منها فيشكل حرارة حيث لا يوجد أي نوع من الإحتكاك بين حاملات الشحنة و الذرات في المادة، مع إمكانية مرور عالية جدا للتيار الكهربائي [29]، ومن أهم هذه التطبيقات:

1-1-6-1 كابلات القدرة

هي أسلاك كهربائية مصنوعة من مواد فائقة الناقلية يمكنها أن تنقل تيارات عالية دون ضياع في الطاقة ولديها قدرة تحمل كبيرة للتيارات حيث تصل إلى خمسة أضعاف ما يتحمله كابل من النحاس بنفس الأبعاد والمواصفات[30] ، كما هو موضح في الشكل (1-12).



الشكل(1-12): صورة لكابلات القدرة [31].

2-1-6-1 الآلات الكهربائية

إن إستخدام المواد فائقة الناقلية للمحركات الكهربائية يؤدي إلى زيادة المجال المغناطيسي وتحسين الكفاءة في إنتاج هذه الآلات مع إمكانية تصغير الحجم والكتلة وهذا ما يسهل الإعتماد على المحركات فائقة الناقلية في العديد من المجالات [32].

1-6-1-3 محددات التيار

تعتمد محددات التيار الفائقة الناقلية في نظام تشغيلها على الإنتقال من حالة فائقة الناقلية إلى الحالة الطبيعية، هذا الإنتقال قصير للغاية وهذا ما يجعلها جيدة التوصيل[33]، كما في الشكل التالي.

الشكل(1-13): محددات التيار[34].

1-6-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية

1-2-6-1 تطبيقات الطبية

تستعمل هذه النواقل في مجال الطب حيث يتم التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) والرنين المغناطيسي النووي (NMR) [35].

الشكل(1-14): جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي[36].

حيث عندما يراد دراسة الإشارات الكهربائية والمغناطيسية الصغيرة جدا المتولدة من المخ أو القلب أو الجهاز العصبي، فإنه يفضل توفير جو خال من المجالات المغناطيسية الخارجية التي تكون عادة أكبر كثيرا من تلك الإشارات [29].

1-2-6-2 القطارات الفائقة

بنيت فكرة تصميم هذه القطارات على ظاهرة الطرد المغناطيسي بحيث تطفو أو تعوم عجلات القطارات المصنوعة من المواد الفائقة الناقلية على مغناطيس فائق شديد وبالتالي ينعدم الإحتكاك بين عجلات القطارات والقطبان مما يساعد في زيادة سرعة القطارات ولهذا سميت بالقطارات الفائقة وتتميز بأن لها سرعة تفوق (550km/h) [37].

الشكل(1-15): قطار مغناطيسي فائق[34].

1-2-6-3 المغناطيس الفائق

تستخدم في صنع مغناطيس الفائق وذلك بتبريده في الهيليوم السائل حيث تكون المقاومة الكهربائية للملفات مساوية للصفر حتى عند تسخين الأسلاك مما يؤدي إلى عدم فقدان الطاقة ومن هذا فإن مصدر التيار المنخفض يكون ملائما لعبور التيار لكن يشترط الحفاظ على درجة حرارة الهيليوم السائل لكي نتمكن من الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من النواقل بعشر مرات[38].

7-1 مركبات النظام BSCCO

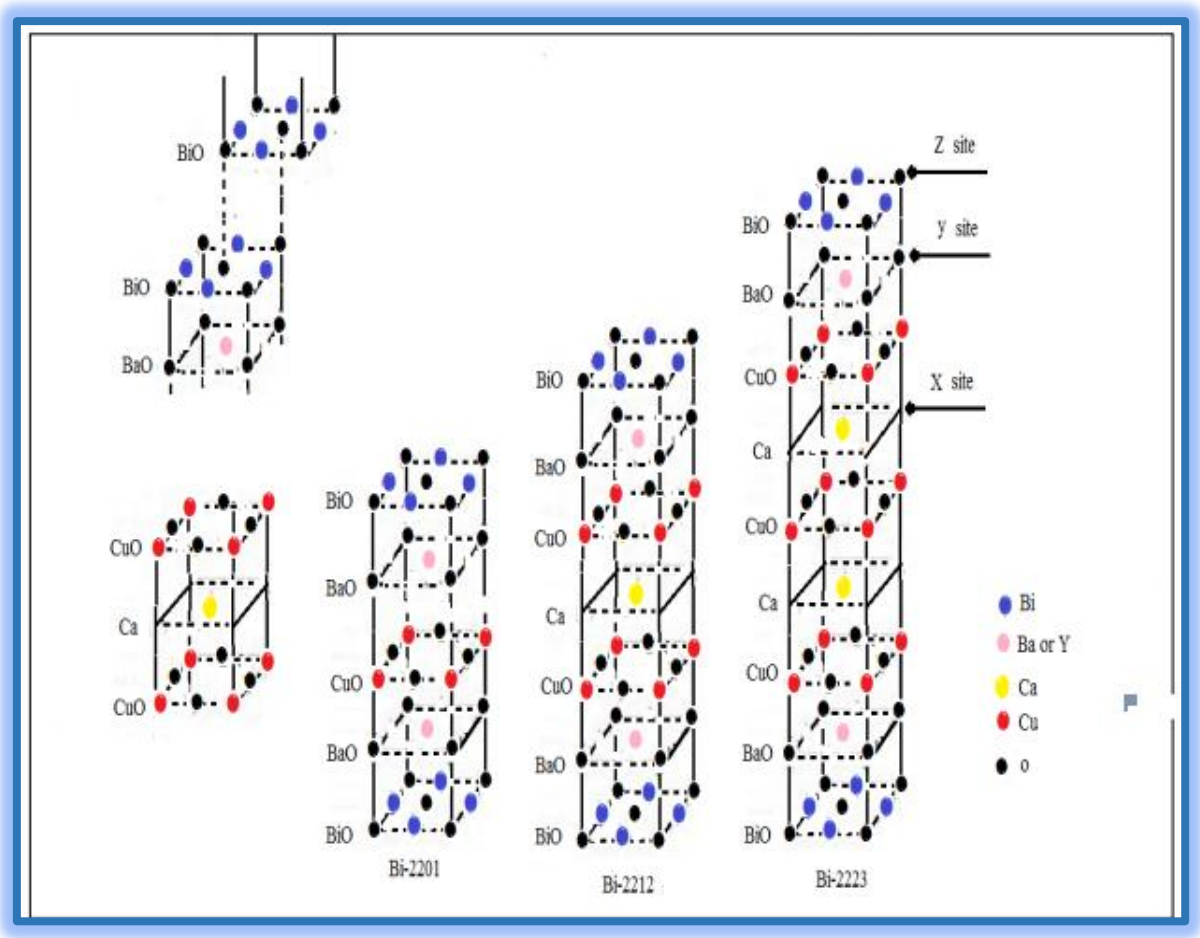
مكن إكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة المرتفعة لأكاسيد النحاس من فتح آفاق جديدة للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، حيث تم إكتشاف عائلة جديدة تحوي أساسا على عنصر البزموث تعرف إختصارا بعائلة BSCCO، مجموعة للمركبات لهذا النظام تتميز بالصيغة الكيميائية العامة التالية: $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ [39].

حيث:

d: تمثل قيمة الحيود عن الستكيومترية.

n: يساوي 1، 2 أو 3 يمثل عدد ذرات النحاس في في الصيغة الكيميائية أعلاه ويوافق الأطوار Bi-2201 Bi-2212; Bi-2223; على الترتيب.

يوضح الشكل (1-16) المستويات CuO_2 المتعاقبة بواسطة مستوى مكون من ذرات الكالسيوم Ca التي لا تحتوي على الأوكسجين ويكون عددها حسب n، كما تكون هذه الأخيرة محصورة بين مستويات SrO والتي بدورها تكون محصورة بين مستويات BiO.



Tc=0-23k Tc=92k Tc=110k

$Bi_2Sr_2CuO_6$ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$

الشكل (1-16): البنى البلورية لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ [40].

هذه المركبات التي تنتمي للنظام Bi-Sr-Ca-Cu-O تشمل ثلاث أطوار لها أهمية كبيرة وهي:

- الطور $Bi_2Sr_2CuO_{6+d}$: ذو درجة حرارة حرجة Tc=0-23K الذي يرمز له بالرمز Bi-2201.
- الطور $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$: ذو درجة حرارة حرجة T_C= 92 K الذي يرمز له بالرمز Bi-2212.
- الطور $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$: ذو درجة حرارة حرجة T_C= 110 K الذي يرمز له بالرمز Bi-2223.

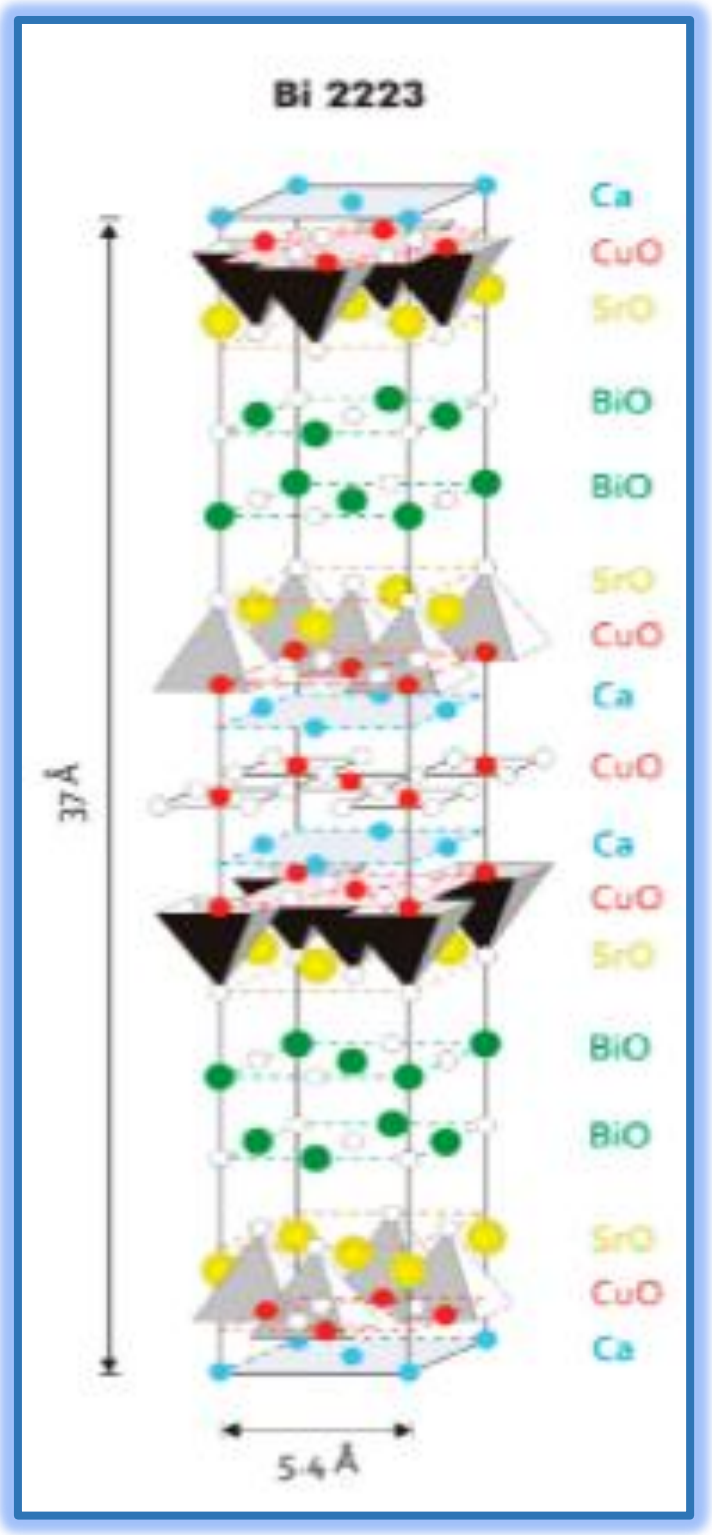
بنى هذه الأطوار تختلف حسب عدد المستويات CuO2 وهي مسؤولة عن الناقلية الفائقة حيث تتناقص المسافة بين الطبقات مع زيادة عدد المستويات وتلعب دور قنوات لنقل الشحنات التي تزود هذه الأكاسيد بالحاملات الفائقة [41].

الجدول (1-2): بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$.

الطور	النظام البلوري	الزمرة البلورية	ثوابت الشبكة (Å)
Bi-2201	أحادي الميل	'A 1 2/a 1'	a=5.3869(5) ;b=5.3874(4);c=24.579(3)[42]
Bi-2212	معيني قائم	'A m a a'	a=5.4054;b=5.4016;c=30.7152[42]
Bi-2223	رباعي	'A2aa'	a =5.411b=5.409;c=37.082[43]

1-7-1 البنية البلورية للطور Bi-2223

تحتوي الخلية الأساسية للطور Bi-2223 على ثلاث مستويات من CuO_2 مفصولة بطبقات من أيونات Ca مع وجود مستوي مركزي CuO_2، وكل ذرة Cu محاطة بخمس ذرات O_2 حيث توجد ذرات Cu في مستوياتCuO_2 الخارجية في وسط المستوى الأساسي لخماسي وجوه وتكون المستوياتCuO_2 مفصولة بواسطة طبقات متعددة المستويات حسب الترتيب التالي: SrO-BiO-BiO-SrO [44]، كما يبينه الشكل (1-17).



الشكل(1-17): الخلية الأساسية للطور Bi-2223 [44].

الجدول(1-3): إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2223[43].

Bi-2223			
الذرات	الإحداثيات الذرية		
	X	Y	Z
Bi(1)	-0.005 (7)	0.2733(8)	0.0422(4)
Sr(1)	0.516(7)	0.240(2)	0.1154(9)
Cu(1)	0.014(8)	0.243(2)	0.1608(1)
Ca(1)	0.5	0.25	0.2059(11)
Cu(2)	0.0	0.25	0.25
Bi(2)	0.5	0.25	0.2059(11)
O(1)	0.456(5)	0.328(6)	0.0435(9)
O(2)	0.0	0.25	0.1015(8)
O(3)	0.25	0.5	0.1609(1)
O(4)	0.25	0.0	0.1693(2)
O(5)	0.25	0.0	0.25

1-1-7-1 تموج البنية البلورية

تتميز هذه المركبات بخاصية التموج والتي تعرف بأطياف حيود تحتوي على قمم تابعة (satellite)

وتحتاج إلى أربعة قرائن لتعريفها خلافا للقمم الأساسية بسبب الإضطراب في مواضع الذرات انظر الشكل (1-18)، مما يولد تموج في البنية البلورية حيث تنزاح الذرات وفق لشعاع يسمى بشعاع التموج q وهو تركيب لأشعة الفضاء العكسي ويكون عموديا على الأشعة الأساسية للفضاء المباشر(a,b,c) كما تبينه العلاقة (4-1)[45]:

$$q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^* \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4\text{-}1)$$

حيث:

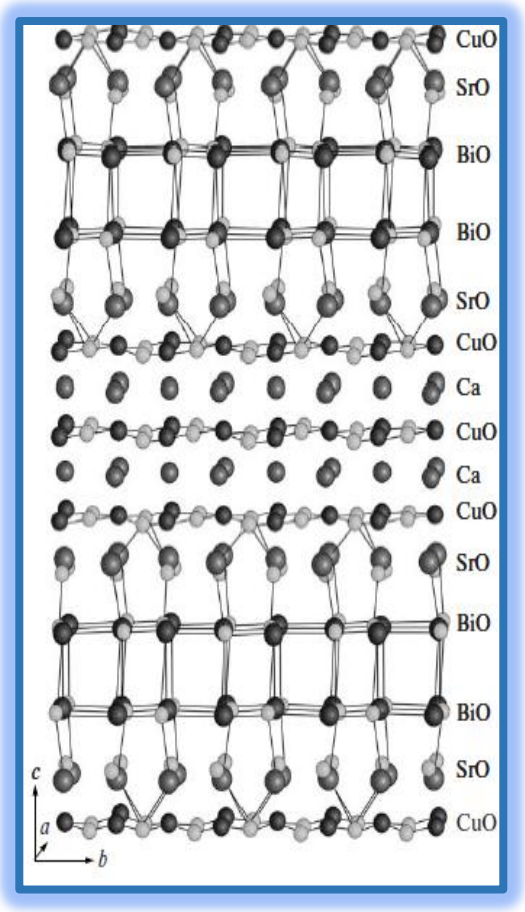
(α, β, γ) أعداد حقيقية. (a^*,b^*,c^*) الاشعة الأساسية للفضاء المعكوس.

ومنه فان هذه المركبات تعرف مواضع القمم بالشعاع H كما في العلاقة (5-1)[45]:

$$H = ha^* + kb^* + lc^* + mq \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5\text{-}1)$$

حيث:

(h,k,l,m) أعداد صحيحة.



الشكل (1-18): خاصية التموج في مواضع بعض

ذرات الطور Bi-2223 [43].

بينت أغلب نتائج الأبحاث السابقة أن شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2\ Sr_2Ca_{n-1}\ Cu_nO_{2n+4+d}$ له مركبات وفق a* و b* و c* كما هو مبين في الجدول التالي:

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

الطور	الشعاع q
Bi-2201	**0.2a*+0.45c***
Bi-2212	**0.21a*** **أو 0.21b***
Bi-2223	**أو 0.21b*+c***

2-7-1 أثر التطعيم في الطور Bi-2223

للتطعيم تأثير كبير على الخصائص الفيزيائية للنواقل الفائقة وكذلك على البنية البلورية لها ولهذا فقد بينت الدراسات السابقة أن التطعيم بالترابيات النادرة يؤثر بشكل واضح على الخواص الفيزيائية والبنيوية وخاصة على درجة الحرارة الحرجة Tc التي تنخفض بزيادة تركيز العنصر المطعم [46]. والنتائج يلخصها الجدول (1-5).

الجدول(1-5): أهم الآثار التي يحدثها التطعيم في الطور Bi-2223.

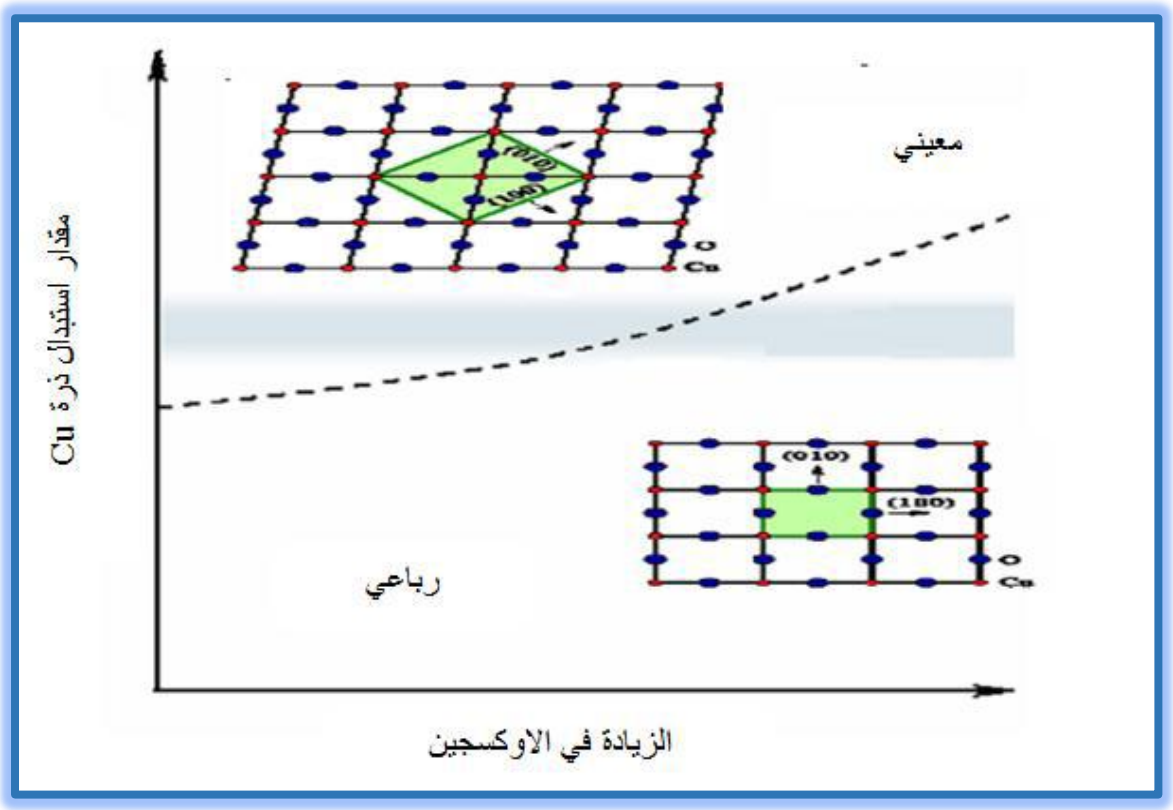
العنصرالمطعم / مكان التطعيم	نوع التطعيم (تعويض/إضافة)	التأثير (نتائج التطعيم)	المرجع
Pb/Bi	تعويض	1- التبلور يكون وفق النظام المعيني القائم 2- Tc=123k من أجل x=0.4	[47]
La/Ca	تعويض	1- تغير النظام البلوري من المعيني القائم إلى رباعي بزيادة La 2- تناقص نسبة الطور Bi-2223 وزيادة نسبة الطور Bi-2212 3- إنخفاض Tc ويصبح سلوك شبه ناقل مع زيادة تركيز La	[48]
Gd/Ca	تعويض	1- ظهور الطور Bi-2223 في دفعة (1) و(2) في العينات $x\leq 0.7$ 2- ظهور بعد ثنائي الأبعاد دون أي تقاطع	[49]
RE/Sr	تعويض	1- لم يتم تحسين خصائص النظام BSCCO	[50]
Dy/Ca	تعويض	1- إنخفاض Tc وJc بزيادة تركيز Dy 2- إنخفاض في حجم الكسر للطور Bi-2223 و إرتفاعه للطور Bi-2212 3- أعلى Tc=96k عند x=0.025	[51]
M/Ca M=Pr,Nd, Sm ,Gd ,Dy or Ni	تعويض	1- إنخفاض Tc(2223) وإرتفاع Tc(2212) مع زيادة تركيز M 2- إنخفاض مركبة C من 37Å الى 30.7Å 3- تغير في الخصائص الفيزيائية انخفاض Tc وJc لجميع العينات.	[52]

		4- M=Niعند x=0.02 تزيد من تثبيت النظام Bi-2223	
Ce/Ca	تعويض	1- وجود الطورين Bi-2223 وBi-2212 2- تغير النظام البلوري من رباعي إلى المعيني القائم بتقريب عند x=0.1 3- إنخفاض TcوJc بزيادة تركيز Ce	[53]
HO/Ca	تعويض	1- ظهور أعلى حجم طور Jc وTcعند x=0.025 2- ظهور حجم المسافة البادئة لجميع العينات وزيادة في الصلادة بزيادة تركيز HO	[54]
Ag/Bi	تعويض	1-التبلوريكون وفق النظام المعيني القائم 2-زيادة مركبة C وتركيز O_2 بزيادة تركيز Ag 3-تجانس السطح في3D لجميع العينات 4-أعلى Tc=138kمن أجل x=0.4	[55]
Li/Bi	تعويض	1- الطحن يساعد على التحويل والتسريع 2- Tc(2223) عالية وTc(2212)منخفضة 3- التبلور يكون وفق النظام المعيني القائم 3- أعلى Tc=130kمن أجل x=0.3 5- زيادة تركيز O2 مع تحسين البنية البلورية	[56]
Dy	إضافة	1- وجود الطورين Bi-2223وBi-2212 2- التبلور يكون وفق النظام المعيني القائم 3- تحسين من خصائص التوصيل وJc لنظام BSCCO 4- إستقرار Dy المضافة بين حدود الحبوب 5- زيادة ظهور الطور Bi-2223بزيادة تركيز Dy	[57]

3-7-1 تأثير زيادة الأوكسجين ونقصانه في تكوين $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$

تعتمد درجة الحرارة الحرجة Tc للمركبات فائقة الناقلية ذات درجات الحرارة العالية على مقدار الأوكسجين في المركب، وكمثال على ذلك فقد أظهرت الدراسات العديدة أن درجة الحرارة الحرجة Tc للمركب فائق الناقلية تعتمد على مقدار الأوكسجين وترتيب ذرات الأوكسجين في مستويات CuO2 الأساسي [58].وفي بعض الحالات يرجع إلى زيادة نسبة النحاس في المركب [59].

في الواقع إن نقص الأوكسجين (Oxygen Deficiency) وتطعيم الشوائب يؤثران في التركيب البلوري والخواص الكهربائية والإهتزاز الشبكي وهذا التأثير يشكل عامل مساعد لفهم حركية الناقلية عالية الدرجة الحرجة (HTS)[60]. حيث أن المركب الذي تتزايد فيه كميات الأوكسجين يطرأ له تحول في النظام البلوري من المعيني القائم (Orthorhombic) إلى الرباعي (Tetragonal) كما في الشكل(1-19).



الشكل(1-19): الإنتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي مع زيادة الأوكسجين [58].

قائمة المراجع

المراجع العربية

[1] م. علي كاظم بدر، ح. خزعل عبد علي، **"مواد فائقة التوصيل الكهربائي"**، بكالوريس في علوم الكيمياء جامعة القادسية، العراق، 2016

[3] د.أ. صديقي، **"نبذة عن المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها"**، محاضرة، القاهرة، 2017.

[2] أ.د.م.أمين سليمان ،أ.د.أ. فؤاد باشا ،أ.د.ش.أ.خيري ،**"فيزياء الجوامد"**، دار الفكر العربي ، ،2005.

[14] ز. طارق خضير،" **المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها الصناعية"**، المقال العلمي الأسبوعي، كلية العلوم، جامعة ديالي.

[5]ع. الشاذلي، " **فيزياء الجوامد"**، الدار العربية لمنشر والتوزيع، 2003.

[18] أ.د. ر. كامل واصف، **"أساسيات فيزياء الجوامد"**، جامعة القاهرة، دار النشر للجامعات المصرية، الطبعة الثالثة، 2008.

[23] إ. حسين، " **دراسة بإستعمال نظرية الكثافة التابعية للخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد"**، أطروحة دكتوراه في علوم الفيزياء، ورقلة الجزائر، 2017

[29] ن. محمد، م. أحمد، س. صالح، **"الموصلية الفائقة وتطبيقاتها"**، بكالوريس في فيزياء، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، السودان، 2015.

[38] ح. ضرغام، م. كرار، **"المواد فائقة التوصيل"**، جامعة القادسية، العراق.

المراجع الأجنبية

[2] H. K. Onnes, "**The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures**", commun.phys.Lab.Univ.Leiden.**121**, 1911.

[4] W. Meissner and R. Ochsenfled, **"Einneuer Effekt beieintrit de Supraleitf a higeit** ", Natur wisseschaften, **2**, 787-788, 1933.

[5]T. P. Sheahen,"**Introduction to High Temperature Superconductivity**", Westem Technology Incorporated Derwood Maryland , 2002.

[6] J. Brdeena,L.N. Cooper,J.R. Schrieffer,"**Theroy of Superconductivity**",Phys .Rev, 108 **(**5), 1175-1204, 1957.

[7] J. G. Bednooiz and K.A. Muller, "**Possible high T_c Superconductivity in the Ba- La -Cu –O Condensed Matter6 system**" , Z phys ,B, 64,189-193, 1986.

[8] H. B. G. Casimir, and E. G. D. Cohen. "**On Bos-Einstein condensation. Fundamental Problems in Statistical mechanics III**", N,188-196,1968.

[9] H. Maeda,Y. Tanaka,M. Fubutomi, and T. Asano,"**High-T_c Bi-Based Oxide superconductors**",japan.J.appl.phys.27 L209 ,1988.

[10] P. Schmtiser,"**Superconductivity in High Energy Particle Accelerators**", prog. Part. Nucl, 49, p.155-244,2002.

[11] E. Snider,N. Dasenbrock-Gammon, R. aymond McBride, M. Debessai,H. Vindana,K. Vencatasamy,K.V. Lawler,A. Salamat and R. P. Dias, "**Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride**", Nature.Vol 586, 373-377, 2020.

[13] H.K .Onnes,**Leiden commun,119b,124c5**, 1911**.**

[16] W.D. Callister, " **Il s'agit du Hg Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_8** ", Modulo Editeur, N,p.62, 2001.

[17] W.D. Callister , Jr ." **Materials science and Engineering** ", 7th ed, 2007.

[19] K. Ben Alia, "**Etude de système de guidage magnétique à base de Supraconducteur HTC**", Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider, Algérie, 2012.

[20] J. Duron, "**Modélisation de Matériaux supraconducteurs-application à un limiteur de courant**", N°3469, 2006.

[21] M.H. KORICHI et L. GUEDJATI, "**Etude modélisation et réalisation d'un système de lévitation à base de supraconducteur**", Thèse d'Ingénieur, Université de Biskra, 2010.

[22] B. Titaouni, A. Ralem,"**Similation de machine superconductric** " , master en genieelectrique, Université de Djilali Bounaama, 2017.

[24] M.F. Crommie, L .C. Bourne, A. Zetti and A. Stacy**, "Tunneling measurement of the energy gap in Y-Ba-Cu-O"**, Phys. Rev. B 35, 8853, 1987.

[25] N. Weist-Million , J. Lemoine, E. Solt, "**Les matériaux supraconducteurs** " ,2002.

[26] J. Howell, "**High temperature Superconductivity**", Physics Today.44, 1991.

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

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

[30] c. Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller, **"Fabrication of $YBa_2Cu_3O_7$ step-edge Josephson junctions for low-noise dc-SQUIDs"** Supercond Sci.Technol.11,P 1311, 1998.

[31] P. Tixador et Y. Brunet," **Supraconducteurs - Applications de puissance à haute température critique** " Article dans le Technique de l'ingénieur, D2705, 2008.

[32] ch. Heniri bonnared,"**methodes d'evluation du comportement des limiteurs de courant de court-circuit supraconducteurs résistifs intégrés dans des simulateurs de réseaux électriques**",docteur de l'universite de l'orraine, 2017.

[33] F. Ben Mebarek, "**Modélisation des matériaux supraconducteurs application à un limiteur de courant** ", Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister, l'Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.

[34] M. hafiane , and M. bendaoud,"**modélisation des phénomenes magneto-thermique dans les dispositifs de limiteur de courant à base de supraconducteur à haute température critique** ", mémoire master, université kasdi merbah ouargla, 2015.

[35] Z. necib,H .maraf,"**Analyse de L'énergie Dissipative Dans Les Limiteurs de Courant Inductif Pour Les Systèmes D'énergie",** mémoire master, Universite kasdi merbah ouargla , 2018.

[37] F. Sardi,"**effet dissipatifs dans les superconducteurs a haute Temperature critique** ", diplôme de magister,université d'oran, 2012.

[39] T. Leventouni and all,"**High-Temperature Superconductors**", 1, Ed-DGM, P.245 ,1991.

[40] M. H. Shatha." **Synthesis and study structural, electrical And mechanical properties of composit superconductor**", Doctorate d'état, University of Baghdad, Iraq, 2015.

[41] Y. Matsui and all, "**Studies of high temperature superconductor**s", Ed-Nova-Science,5,1990.

[42] Techniques de l'Ingénieur, "**Traité d'Électronique**", N,111-356 1995.

[43] V. F. Shamray, A. B. Mikhailova,andA.V. Mitin,"**Crystal Structure and Superconductivity of Bi_2223",** CRYSTALLOGRAPHY REPORTS,Vol. 54 No. 4,584–590, 2009.

[44] A. Maljuk,C.T. Lin,"**Floating Zone Growth Of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Superconductor**", Crystals, 6, 62, 2016.

[45] B. Z, M. Zhang, R.Y. Wang, Y.L. Jiang, H. Wang, Y. Qi, "**Effect of epoxy impregnation on strain distribution of materials in Bi2223 superconducting coils by using synchrotron X-ray diffraction"**, Journal of

Alloys and Compounds, N, 430-650, 2015.

[46] H. W. Zandbergen, W.A. Groen, A. Smit and G. Van Tandeloo, **"Structure and properties of (Bi, Pb) $_2Sr_2$ (Ca, Y) $Cu_2O_{8+\delta}$"**, T,Physica C,168,426, 1990.

[47] H.J. Maktoof, M. D, Thesis,University Of Baghdad Collage Of Sience. 2005.

[48] K. A. Jassim," **Structure and electrical properties of Lanthanum doped $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ superconductor** ", Turk J phys, 36, 245 – 251, 2012.

[49] D. R. Mishra,"**Gd-substituted Bi-2223 superconductor"**, Pramana – J. Phys ,70,535-541, 2008.

[50] V.D. Rodrigues, and all, "**Effect of La Doping on the Crystal Structure, Electric, Magnetic and Morphologic Properties of the BSCCO System**, Materials Research, 20(5), 1406-1413, 2017**.**

[51] H. Azhan, and all, **Superconducting Properties of**

$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Dy_xCu_3O_y$ Prepared via Co-Precipitation Method", Advanced Materials Research, 622-623,171-181, 2012.

[52] I. A. Malik. and all," **Effect of magnetic elements substituation on the intergranular properties of Bi-Based superconductors**", Universite putra malaysia, 2003.

[53] E. S. Nurbaisyatul, and all, "**Effect of CeO_2 Nanoparticle on the Structural and Electrical Properties of BSCCO 2223 High Temperature Superconductor "**, Solid State Phenomena,307,104-109, 2020.

[54]W .Abdeen, and all," **Electrical and mechanical properties of (Bi,Pb)-2223 substituted by holmium"**, Journal of Advanced Ceramics, 5,54-69, 2016.

[55] N. S. Abed, and all," **Manufacturing and studying the effect of partial substitution on the properties of the compound $Bi_{2-x}Ag_xSr_{1.9}Ba_{0.1}Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ superconductors**", International Workshop in Physics Applications, 154,121,35-41, 2019.

[56] M. M. Abbas, "**Investigating the Preparation Conditions on superconducting Properties of $Bi_{2-x}Li_xPb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$**", Materials Sciences and Applications,6,310-321, 2015.

[57] A. Zelati, and all, **" Critical Current Density and Intergranular Coupling Study of the Dysprosium Oxide Nanoparticle Added $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Superconductor "**,J Supercond Nov Magn , 2014.

[58] H.F. Poulsen, N.H. Andersend, H. Bohrt, and O.G. Mouritsen,"**Current-activated residual surface resistance in high temperature superconductors** " ,"Lett.To Naturen",V.349, P.594, 1991.

[59] k. ALdahash, "**Study of sintering temperature on (Y Ba2Cu3O7-)**

High superconductors", Baghdad University, Baghdad, 106, 1997.

[60] M.R. Kumari, P.S. Kumar, and C. Subranmanian,**"Effect of Oxygen Partial Pressure on the Nucleation Kinetics of Orthorhombic YBCO"**,Crystal. Res. Technol. 37, 2002.

المواقع الإلكترونية

[36]https://radiologyassist.com/news/differences-between-3t-and-15t-machines/ (13-03-2021).

الفصل الثاني:

طرق تحضير العينات وتقنيات التشخيص

1-2 مقدمة

تسمح تقنيات التحضير المتعددة بإنتاج مركبات ذات خصائص معينة حيث تعتمد هذه التقنيات على نوعية المركب والخواص الفيزيائية التي يمتلكها والمراد الحصول عليها. ومنه فإن هذا الفصل سيحتوي على شرح بسيط لبعض تقنيات تحضير عينات للطورBi-2223 موضوع الدراسة التي تنتمي إلى النظام BSCCO ثم إلى طريقة تحضير عيناتنا لنفس الطور و المطعم بعنصر من العناصر الترابية النادرة وهو عنصر السماريوم (Sm) مع عرض لتقنيات التشخيص المستعملة.

2-2 طرق تحضير العينات

لتحضير عينات فائقة الناقلية للطور Bi-2223 هناك العديد من الطرق ويمكن تقسيمها حسب خصائصها إلى مسارين أساسيين:

1-2-2 المسارالرطب

يسمح بتشكيل مسحوق أكثر تجانسا مع حبيبات جد دقيقة ويعتمد مبدؤها على التحلل ثم الترسيب ثم التجفيف ونذكر منها بعض الطرق:

- طريقة الترسيب.
- طريقة الإنحلال الحراري.
- طريقة محلول –هلام والتي تعتبر أهم هذه الطرق السابقة.

1-1-2-2 تقنية محلول-هلام

هي أحد الطرق الكيميائية البسيطة حيث تم إكتشاف هذه تقنية منذ حوالي 200سنة، وكان لهذه الطريقة مكانة كبيرة منذ ستينات القرن الماضي وتزايدت إستخداماتها في السنوات الأخيرة لما لها من مميزات غير موجودة في طرق الإصطناع التقليدية وخصوصا الحرارية.

كما تعرف هذه الطريقة على أنها موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها إلى بنى زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة ولها هدف وهو تشكيل طور صلب مستقر نسبيا عند درجة حرارة معينية إنطلاقا من الطور السائل (المحلول)، ويمكن بهذه التقنية من الحصول على منتجات ذات خواص متجانسة ومطلوبة تطبيقيا (ذات أبعاد نانوية) [1.2].

وتعتمد هذه الطريقة على طبيعة الهلام المتشكل[1].

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

الهلام الحبيبي(Particulate gel): وهو عبارة عن شبكة من الحبيبات الناجمة عن تهلم المعلق الحبيبي.

2-2-1-1-1 التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول-هلام

2-2-1-1-1-1 مرحلة الحلمأة

الحلمأة هي تفكك المادة البادئة (الكوكسيدات وكلوريدات المعادن) إلى قسمين بتفاعلها مع جزيئة الماء ويعود ذلك إلى خاصية التفكك الذاتي للماء.

تستخدم الحموض والقلويات القوية كمحفزات في هذه المرحلة، كونها تعتمد على PH الوسط إذ تؤثر هذه الحموض والقلويات القوية على سرعة التفاعل بشكل كبير ، فكلما زاد تركيز المحفز زادت سرعة الحلمأة [1].

2-2-1-1-1-2 مرحلة التكاثف

يحدث في هذه المرحلة تكاثف (إرتباط) الجزيئات الناتجة عن الحلمأة مع بعضها لتشكيل جسيمات من ثم تتحد الجسيمات على بعضها وإرتباط الجسيمات لتشكيل شبكات مستمرة بحيث تمتد هذه الشبكات لتشكل بنية هلامية[1].

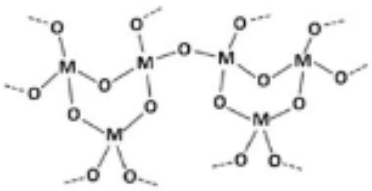
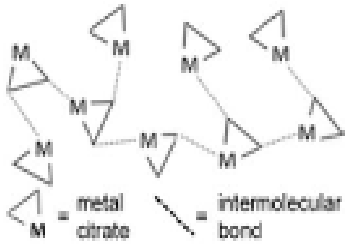
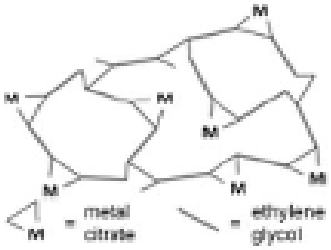
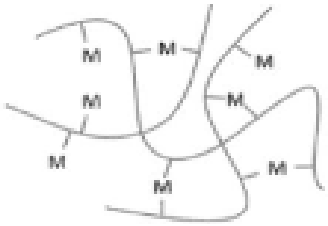
2-2-1-1-1-3 مرحلة التجفيف

تعتمد هذه المرحلة على إزالة المذيب عن الناتج، ومن هذه المرحلة يمكن تحديد بنية الناتج المراد الحصول عليه، فيمكن أن يكون على شكل مادة مسامية منخفضة الكثافة أو فيلم رقيق على سطح معين أو ليف يتم سحبه بعد التجفيف كما هو الحال عند الغزل التقليدي للألياف[1].

2-2-1-1-2 أنواع طريقة محلول-هلام

يمكن تصنيف طريقة محلول-هلام حسب الهلام المستعمل كما في الجدول التالي:

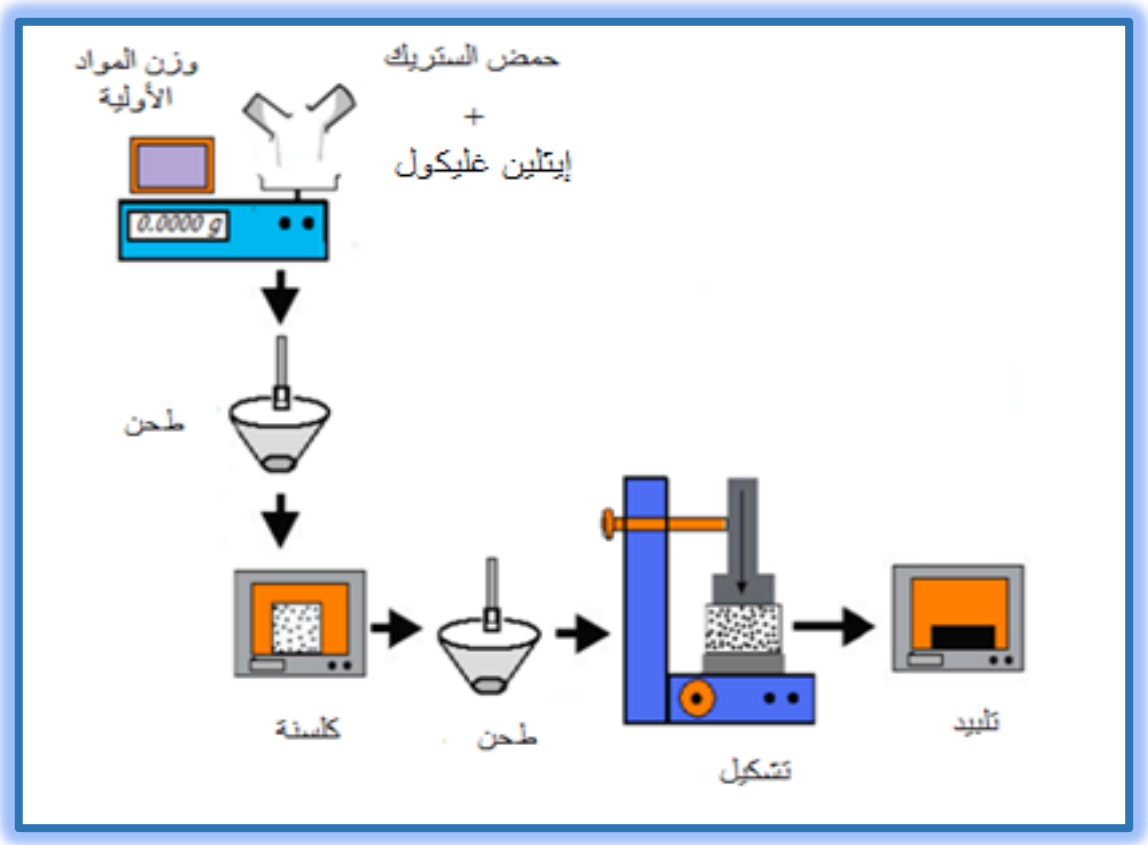
الجدول(2-1): تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة[3].

أنواع الهلام	الرابطة	المصدر	شكل الهلام
غرواني	الجزيئات متصلة بواسطة رابطة فاندرفالس أو الرابطة الهيدروجينية	أكسيد المعادن أو محاليل هيدروكسيلية	
البوليمرات اكسانو معدنية	البوليمرات غير عضوية المتصلة بروابط تكافؤية	التحلل الحراري وتكثيف الكوكسيدات المعادن	
المعادن المعقدة	ترابط ضغيف للمعادن المعقدة	محاليل مركزة للمعادن المعقدة	
بوليمر معقد1	البوليسترات العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	البوليسترة	
بوليمر معقد 2	البوليسترات العضوية متصلة فيما بينها بروابط جزيئية	محاليل الأملاح المعدنية	

وهناك العديد من الطرق المستخدمة في تحضير العينات حيث تم الإعتماد في هذه الدراسة على طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) وبتحديد طريقة بيشيني Pechini.

2-2-1-1-3 طريقة بيشيني Pechini

هي أحد الطرق الكيميائية البسيطة المندرجة ضمن طريقة محلول-هلام وتتبع نفس الخطوات الرئيسية لها. تعود بدايات هذه الطريقة إلى براءة إختراع بيشيني 1967م [2]، كما تسمى أيضا بطريقة المعقدات القابلة للبلمرة. تعتمد هذه الطريقة على قدرة بعض الأحماض الألفا الكربوكسيلية (حمض الستريك، EDTA) متعددة الوظائف على تشكيل معقد مستقر مع المعدن حيث يتم تسخين المحاليل التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة في وجود عامل مساعد على البلمرة (الإيثلين غلايكول) لتحصل على مادة هلامية تحتوي على سلاسل بوليميرية في 3D تتكون في داخلها من معقدات المعدن مع تجانس جيد للخليط [2].



الشكل(2-1): مراحل تحضير العينات بطريقة Pechini [4].

2-2-2المسار الجاف

يعتمد هذا المسار على طريقة التفاعل الصلب بين مساحيق العناصر الأساسية المكونة للعينة نذكر بعض الطرق:

- طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب(OPIT).
- طريقة النمو بالإنصهار الجزئي.
- طريقة تفاعل الحالة الصلبة وهي من أهم هذه الطرق.

1-2-2-2 طريقة تفاعل الحالة الصلبة

تستخدم تقنية تفاعل الحالة الصلبة لإنتاج مواد متعددة البلورات، حيث يتم صنع السيراميك بواسطتها ولها إستخدامات في مجالات متعددة، وتتطلب مواد أولية (كربونات –أكاسيد) حيث إن لهذه المواد خاصية عدم التفاعل فيما بينها في درجة حرارة الغرفة وعند إرتفاع درجة الحرارة تصل إلى (1500°C-700°C) يحدث التفاعل بين الحبوب مع بعضها البعض، ولتكوين المركب يتطلب العديد من مراحل الطحن والمعالجات الحرارية عند درجات حرارة عالية [5]، وتمر هذه الطريقة بعدة مراحل:

- **مرحلة الخلط والسحق**

هي مرحلة مهمة في دورة تحضير الخزفيات (السيراميك) والهدف منها هو الحصول على خليط متجانس عن طريق السحق في الهاون يدويا أو آليا [6].

- **مرحلة الكلسنة**

هي معالجة حرارية الهدف منها هو التخلص من الشوائب العضوية [7]، ونزع الكربون وذلك بإنطلاق CO_2، وتتم هذه المعالجة لعدة ساعات إبتداءا من10ساعات فما فوق[8].

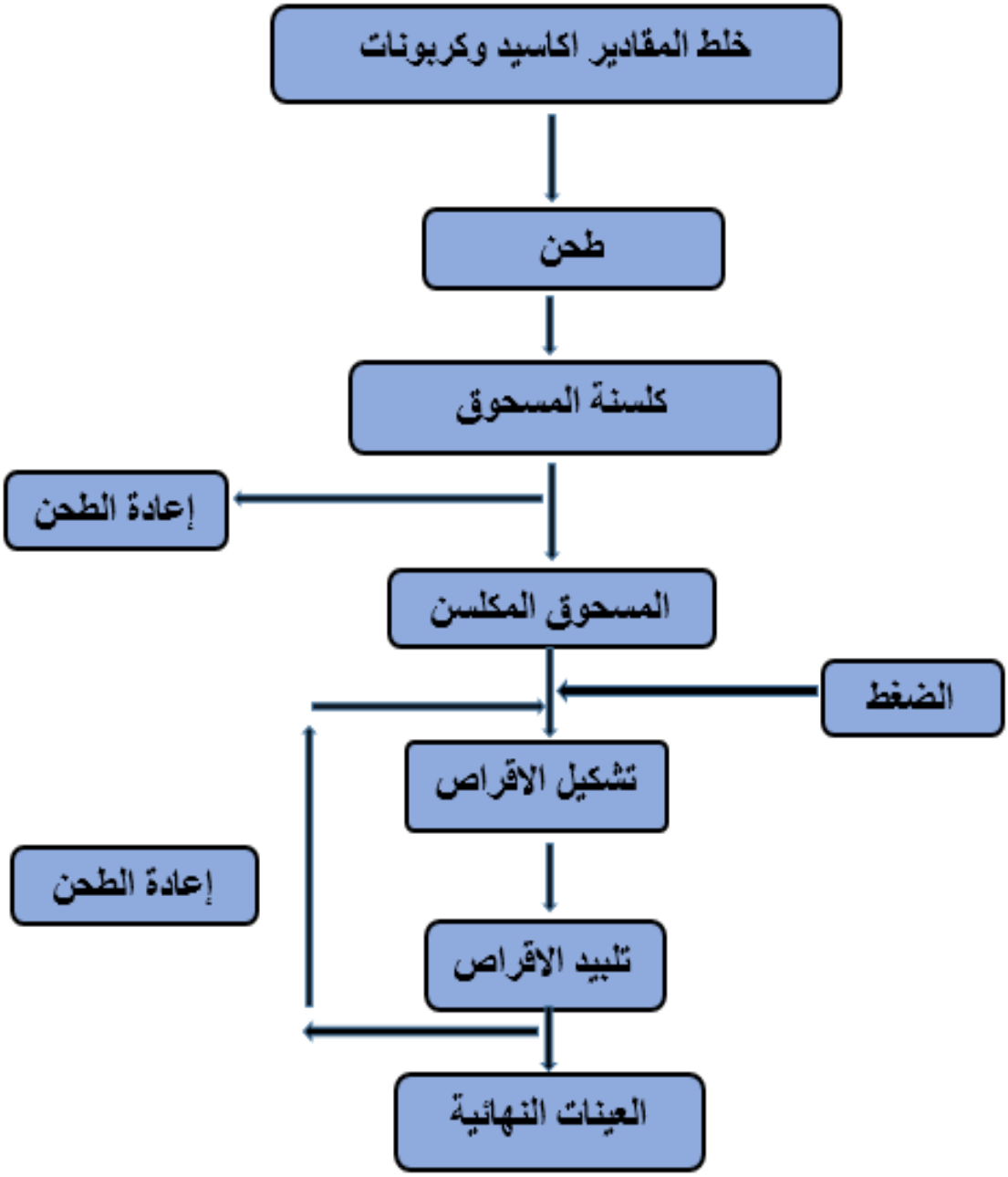
- **مرحلة التقريص**

ويقصد به إعطاء المادة الأولية التي هي على شكل مسحوق شكلا خاص ومناسب، والهدف منه هو تقريب الحبيبات للإحتكاك و الإلتحام فيما بينها، والحصول على عينة متماسكة بشكل كاف بواسطة الضغط المطبق عليها، ومن أهم تقنيات التقريص هو الكبس المحوري بواسطة آلة الضغط الهيدروستاتيكي[9].

- **مرحلة التلبيد**

هو آخر مراحل تحضير ويمكن القول بأن التلبيد هو عبارة عن معالجة حرارية تعمل أساسا على إزالة الفراغات بين الحبيبات وتطورها وتكاثفها وتقليل من ظهور الأطوار الشائبة تحت درجة حرارة قريبة من درجة إنصهار المادة[10]، وتتحول العينة في هذه المرحلة من مسحوق مضغوط غير متماسك جدا إلى مادة صلبة وصلدة[9].

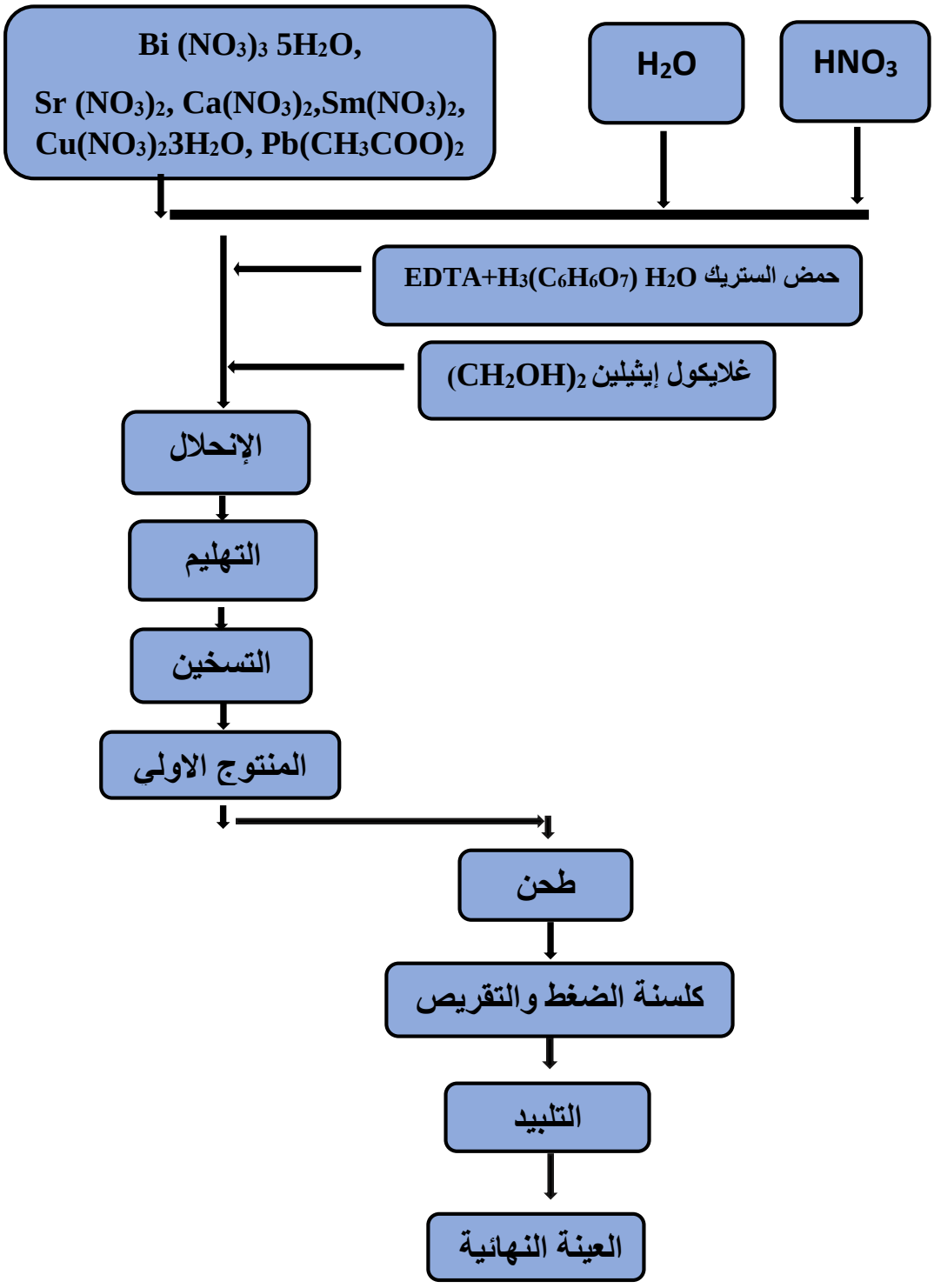
يبين الشكل (2-2) مراحل طريقة التفاعل في الحالة الصلبة [4].



الشكل(2-2): مخطط مراحل تحضير العينات بتقنية تفاعل الحالة الصلبة[4].

3-2 تحضير العينات المدروسة

نلخص في المخطط التالي الشكل (2-3) جميع مراحل تحضير عيناتنا المدروسة والتي تنتمي للطور Bi-2223 إنطلاقا من مساحيق العناصر المكونة للمركب المدروس.



الشكل (2-3): مخطط يوضح مراحل تحضير العينات المدروسة بطريقة بيشيني.

4-2 طرق تشخيص العينات

تستعمل طرق التحليل الفيزيائية التجريبية من أجل دراسة المواد وتحليلها حيث يتم إثارة المواد المدروسة بواسطة منابع خاصة (حزم من الجسيمات المشحونة: كالإلكترونات، الأشعة الكهرومغناطيسية، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة X) ويتم دراسة نتائج إستجابة المواد لها حيث تم تشخيص العينات في هذه الدراسة بواسطة الطرق التالية:

- مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR).
- إنعراج الأشعة السينيةء (XRD).
- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

2-4-1 الأشعة السينية

2-1-4-1 إكتشاف الأشعة السينية

تم إكتشاف الأشعة السينية عام 1895م من قبل العالم الألماني رونتجين، كان رونتجين مهتما بتوليد أشعة المهبط وبالصدفة لاحظ حدوث إنبعاث وميض (أشعة) من شاشة فلور سنتيه موضوعة على بعد عند حدوث تفريغ كهربائي في أنبوبة أشعة المهبط. منذ تلك اللحظة كرس رونتجين كل طاقته لدراسة خصائص هذه الأشعة المجهولة التي تسبب هذا الأثر وسماها الأشعة السينية بمعنى (الأشعة المجهولة)، وقد أقبل هذا الإكتشاف بكثير من الإهتمام في الأوساط العلمية، بعدها إستطاع العالم ماكس فون لاوى عام 1912م الجزم بذلك علميا. كما إستطاع كنيبج وفريدريك بعد عدة محاولات إجراء تجربة ناجحة لتشتت الأشعة السينية على بلورة كبريتات النحاس وقد لوحظ وجود بقع منتشرة حول البقع المركزية مكان سقوط الأشعة على اللوح نتيجة تشتت الإشعاع بواسطة المستويات الذرية للبلورة، وقد توصلوا بشكل قاطع إلى إستنتاج أن الإشعاع يتكون من موجات وأن البلورة تتركب من ذرات مرتبة في شبكة فضائية[11].

2-1-4-2 تعريف الأشعة السينية

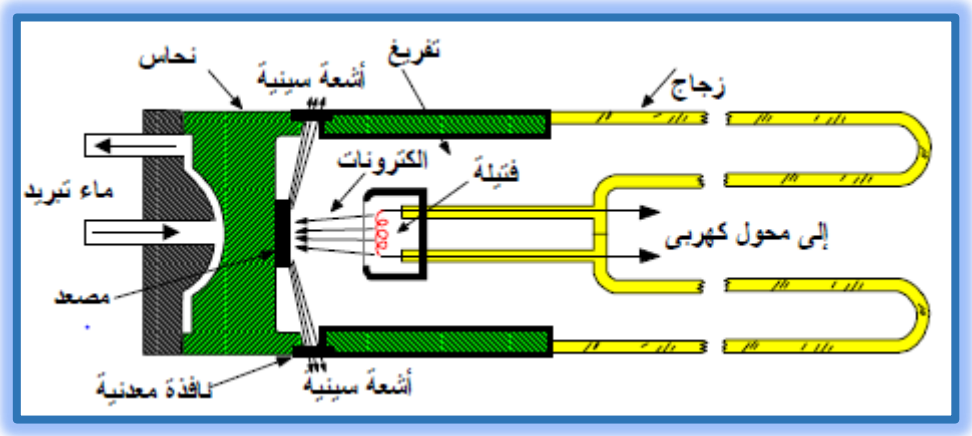
الأشعة السينية (X-Ray) هي موجات كهرومغناطيسية تنتج من إصطدام إلكترونات معجلة بطاقة عالية بمادة الهدف ذات الوزن الذري الكبير، فهي أشعة ذات طاقة عالية نسبياً يتراوح مدى أطوالها الموجية بين (0.01 – 100 A°) وهذا المدى من الطول الموجي يعني أنها تحقق الشرط الواجب توفره لنفاذية الإشعاع من المادة ($\lambda \leq 2d_{hkl}$) ولذلك يمكن إستعمالها في تقنية الحيود البلوري[12].

2-1-4-3 توليد الأشعة السينية

تتولد الأشعة السينية في أنبوبة عرفت تاريخياً بأنبوبة كوليدج، تتكون هذه أنبوبة من حبيبة زجاجية مخلاة من الهواء إلى درجة كبيرة جداً (10^{-3}-10^{-4}mmHg) ومن إلكترودين يشكلان المهبط والمصعد في هذه الحبيبة الموضحة في الشكل (2-4) يتكون المهبط من مادة غنية بالإلكترونات ويدعى أيضاً فتيل حيث يعتبر مصدراً للحزمة الإلكترونية، ويصنع هذا الفتيل بشكل لولبي من مادة التنغستين عادةً وذلك لسببين، كون التنغستين يتميز بعد ذري كبير (Z=74) ويمتلك درجة إنصهار كبيرة جداً ($T_{f,W} = 3370^oC$) يحاط فتيل التسخين بإسطوانة مشحونة سلبا تدعى إسطوانة التركيز، وذلك من أجل تجنب تباعد الإلكترونات الصادرة عن فتيل بسبب تدافع

الإلكترونات فيما بينها أما المصعد فهو عبارة عن صفيحة معدنية تصنع في أغلب الأحيان أيضا من مادة النحاس [13].

تنتج الحزمة الإلكترونية عن طريق تسخين الفتيل وذلك بتمرير تيار تسخين شدته I_C تبلغ قيمتها بضع أمبيرات (المفعول الكهرو حراري).



الشكل (2-4): رسم تخطيطي لأنبوبة توليد الأشعة السينية**[11].**

بعد ذلك تسرع الحزمة الإلكترونية الصادرة عن الفتيل بإتجاه المصعد تحت تأثير جهد عالي يطبق بين المهبط والمصعد يصل حتى 60KV وبنتيجة ذلك تصطدم حزمة الإلكترونات المسرعة بذرات المصعد الموضوع بشكل مائل بالنسبة لمسار الحزمة الإلكترونية (يصنع زاوية صغيرة في حدود 20°)، مما يؤدي إلى إختراقها وينشأ عن ذلك تأثيرات متبادلة بين إلكترونات الحزمة الساقطة وبين ذرات مادة المصعد، وهذا يؤدي في نهاية المطاف إلى إصدار الأشعة السينية من منطقة مميزة من المصعد تدعى بالنافذة (وتدعى أيضاً بالمحرق أو البؤرة)، يقابل تحرك حزمة الإلكترونات من المهبط بإتجاه المصعد تيار عكوس ذات شدة I يدعى بالتيار المصعدي أو الميلي أمبيري[13].

2-4-1-4 قانون براغ للحيود

إن الأشعة المحيدة عن الشبكة البلورية تتداخل محدثة ظاهرة معروفة في علم البصريات الفيزيائية هي ظاهرة التداخل وهذا يعني أن الأشعة المنتشرة في المنطقة المحيطة بالبلور تكون أماكن شدة الضوء فيها كبيرة وأماكن أخرى شدة الضوء فيها صغيرة أو معدومة وأن الأماكن الشديدة الضوء تحدد بواسطة زاوية يرمز لها بـ θ [14].

تمكن العالم براغ من تحديد البنية البلورية لبعض الجزيئات وذلك إعتماداً على فرضية أن الذرات في الجزيئة تتوزع بشكل منتظم ضمن الشبكة البلورية على شكل مستويات متوازية يفصل بينها مسافة ثابتة تدعى بالبعد الشبكي البلوري. ولاحظ أنه عندما تسقط حزمة من الأشعة السينية على إحدى الذرات في أي من المستويات البلورية فإنها تعاني من ظاهرة الإنعراج (التشتت)، وذلك إعتماداً على نظرية التداخل للأمواج وتوصل إلى وضع معادلة سميت بإسمه وتعطى بالشكل التالي[13]:

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

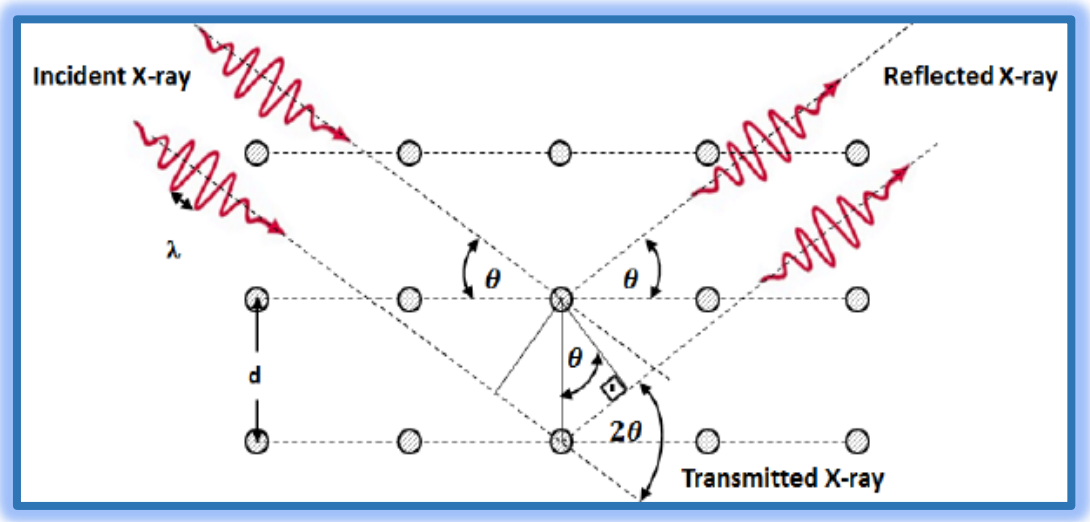
حيث:

n: عدد صحيح.

θ: الزاوية بين الاشعاع الوارد والمستوي hkl.

λ: طول الموجة السينية المستعملة.

d_{hkl}: المسافة الشبكية بين مستويين يحملان نفس قرائن ميلر.



الشكل (2-5): رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية[15].

2-1-4-5 تقدير حجم الحبيبات

إن المعلومات التي يزودنا بها نمط الحيود الحاصل يمكن أن نجد منه المعدل الذي نمت به الحبيبات داخل الشبكة البلورية، فنجد معدل الحجم الحبيبي بإعتماد معادلة شيرر(Scherer's Formula) (2-2)[12] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\,.cos\theta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2-2)$$

حيث:

λ: طول موجة الأشعة السينية المستخدمة.

k: معامل شيرر0.9=k.

θ: زاوية الإنعراج وتقدر بالدرجة (°).

β : عرض الطيف في منتصف للقمم الموافقة للمستويات البلورية للبلورات المتشكلة في المسحوق أو ما يعرف بـ FWHM.

يجدر الإشارة إلى أن الجهاز الذي تم إستعماله في تشخيص العينات بتقنية إنعراج الأشعة السينية هو من نوع **PROTO Benchtop** المتوفر لدى مخبرنا للبحث (LEVRES) بجامعة الوادي المبينة صورته على الشكل (2-6) حيث كان طول الموجة المستعملة λ_{Cu} =1.54251Å وبخطوة تسجيل 0.02 (°/s).

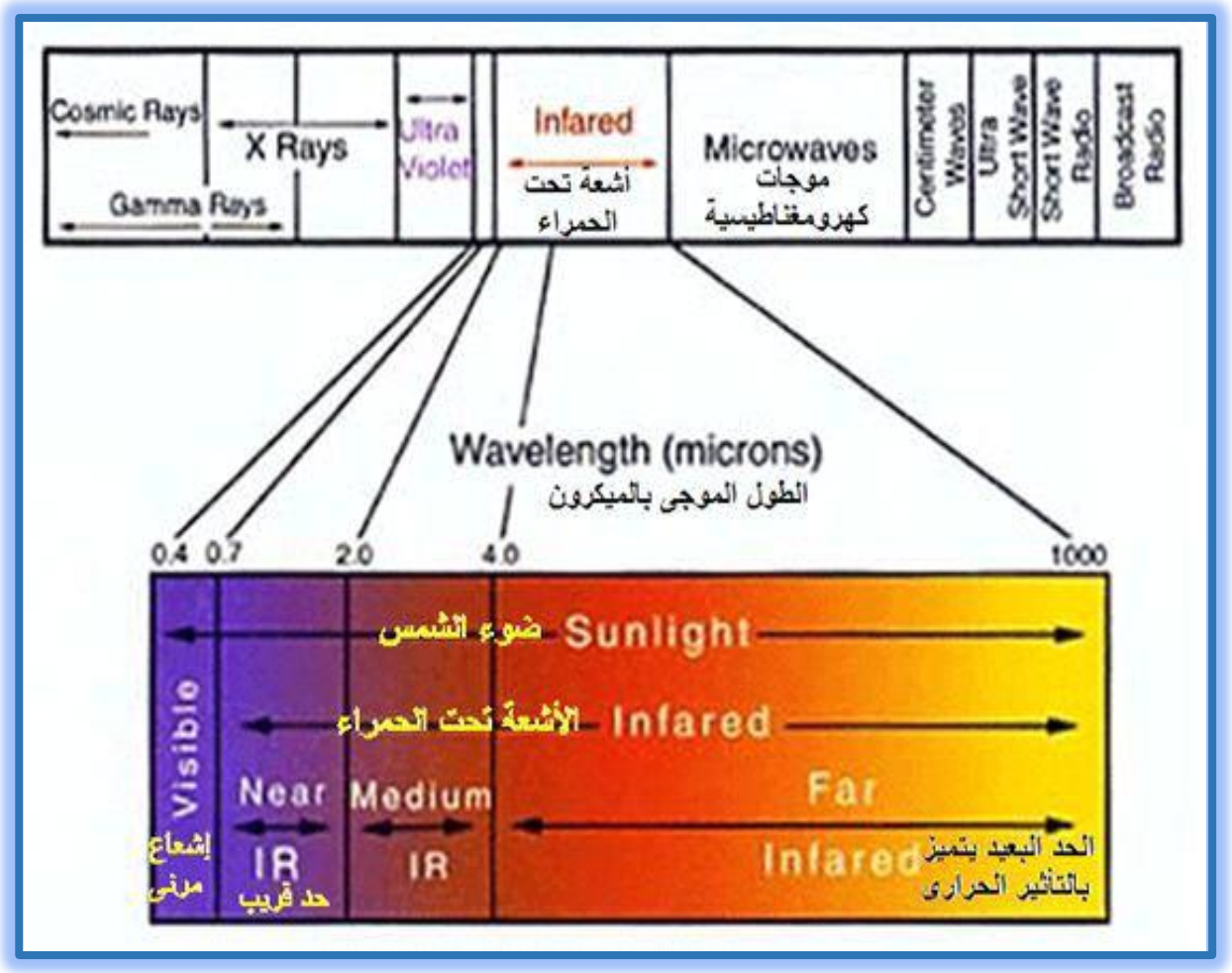
الشكل (2-6): جهاز PROTO المستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية.

2-4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء

هي أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي ويشمل مجموعة من التقنيات وأشهرها مطيافية الإمتصاص وتستخدم هذه المطيافية في تحديد المجاميع الفعالة في المركبات قيد الدراسة وتعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد فهي تمكننا من التعرف على بنية المادة دون التأثير على خصائصها وتعتمد على دراسة الأطياف الممتصة من قبل العينة ويحصر مجالها ما بين (50mm-0.7mm).

لا تكتفي طاقة الإشعاع الأحمر ($1400\text{-}200cm^{-1}$) لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات إمتطاط وإنثناء في الروابط (Stertching and Bending Vibrations). وجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها إهتزازات من هذا النوع لذا تمتص في المنطقة تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الإمتصاص تغير في عزم ثنائي القطب. حدوث هذه الإهتزازات يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق[16]:

- الأشعة تحت الحمراء القريب Near infrared: وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر.
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared: وهي التي تكون الاقرب إلى أشعة المايكرويف.
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Medium infrared: وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين.

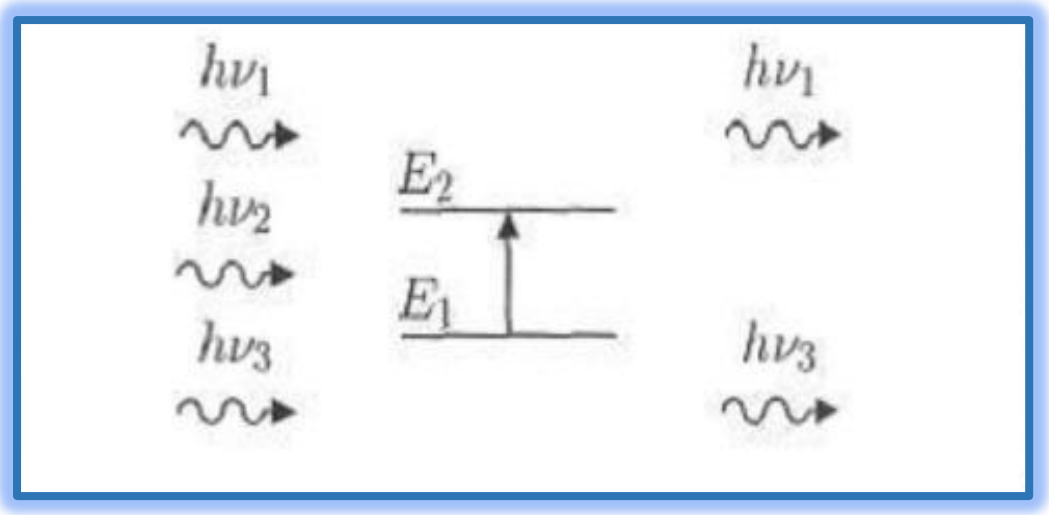


الشكل(2-7): يوضح مناطق الثلاث للأشعة تحت الحمراء[16].

إن أغلب التحليلات الطيفية تتم في المنطقة تحت الحمراء الوسطى في حدود ($4000\text{-}400cm^{-1}$) حيث أن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها ما يحتاج من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

2-4-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تهتز الجزيئات الطبيعية تبعا لجميع أنماط إهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جدا ومع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر إهتزاز الأنماط العادية للجزئ فإن هذا الجزئ سوف يدخل في الرنين ويهتز بسعات كبيرة جدا أو بعبارة أخرى الفوتون الذي طاقته تكون مساوية للطاقة الضرورية للجزئ حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول طاقته إلى طاقة إهتزاز في هذه الظاهرة [16] كما في الشكل (2-8):



الشكل (2-8): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء[17].

حيث يمتص فقط الفوتون الذي طاقته hν مساوية لطاقة إنتقال (E_2-E_1) وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث، يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم إنبعاثها في منحى طيف ما تحت الحمراء للجزئ حيث يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن لكل نمط إهتزاز حركة وحيدة للجزئ يعني أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزئ[16].

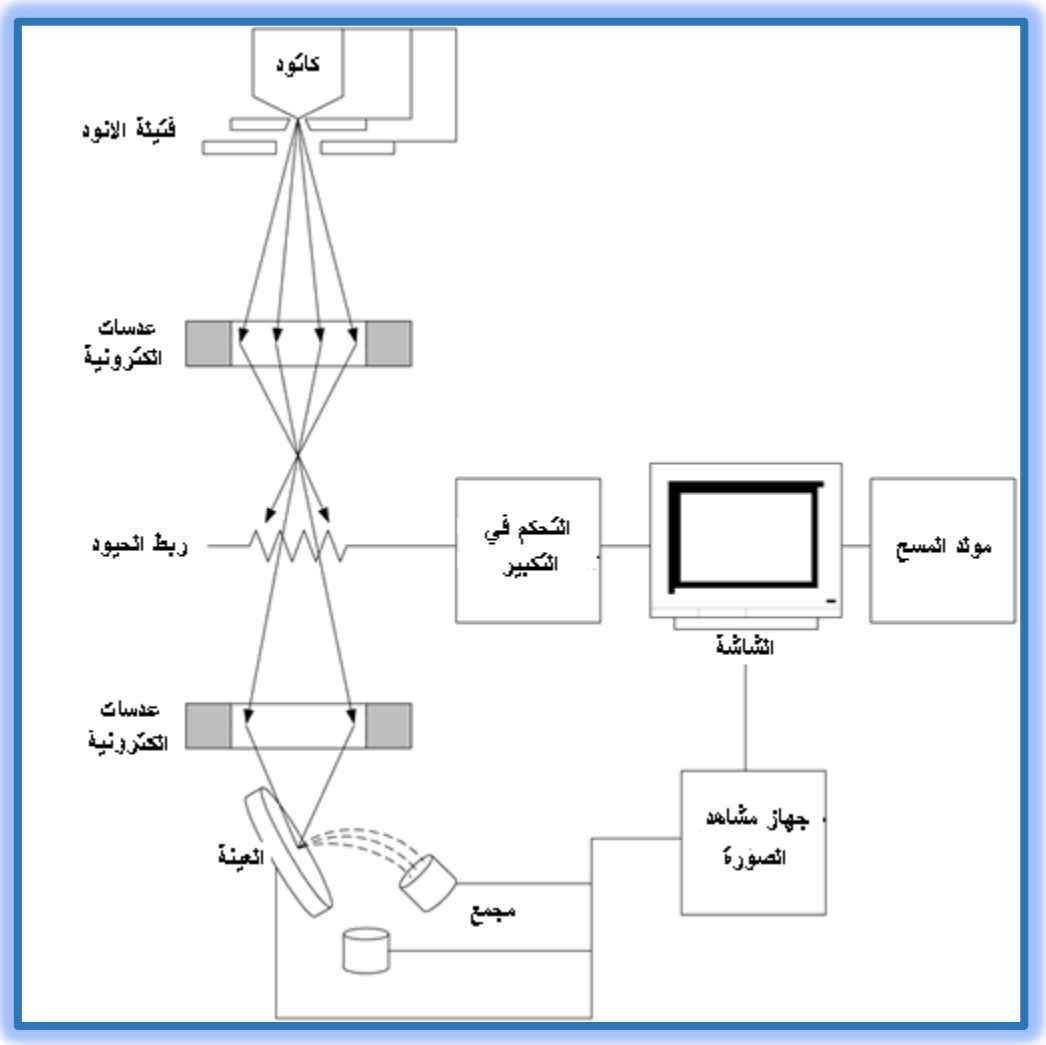
لتشخيص عيناتنا بمطيافية الأشعة تحت الحمراء إستعملنا جهاز من نوع **Agilent Technologies model: Cary 600 Series** الموجود على مستوى الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية بورقلة والمبين في الصورة المعروضة على الشكل (2-9) في مجال العدد الموجي بين ($4000\text{-}500Cm^{-1}$).

الشكل (2-9): مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل لتشخيص العينات المدروسة.

3-4-2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يعتمد المجهر الإلكتروني الماسح على إنعكاس الإلكترونات من سطح العينة ويتم ذلك عن طريق تركيز إشعاع الإلكترونات على سطح المادة المفحوصة وتنعكس الأشعة من السطح مكونة الإشعاعات الثانوية التي تسطع على الشاشة الفلورية معطية صورة ذلك السطح.

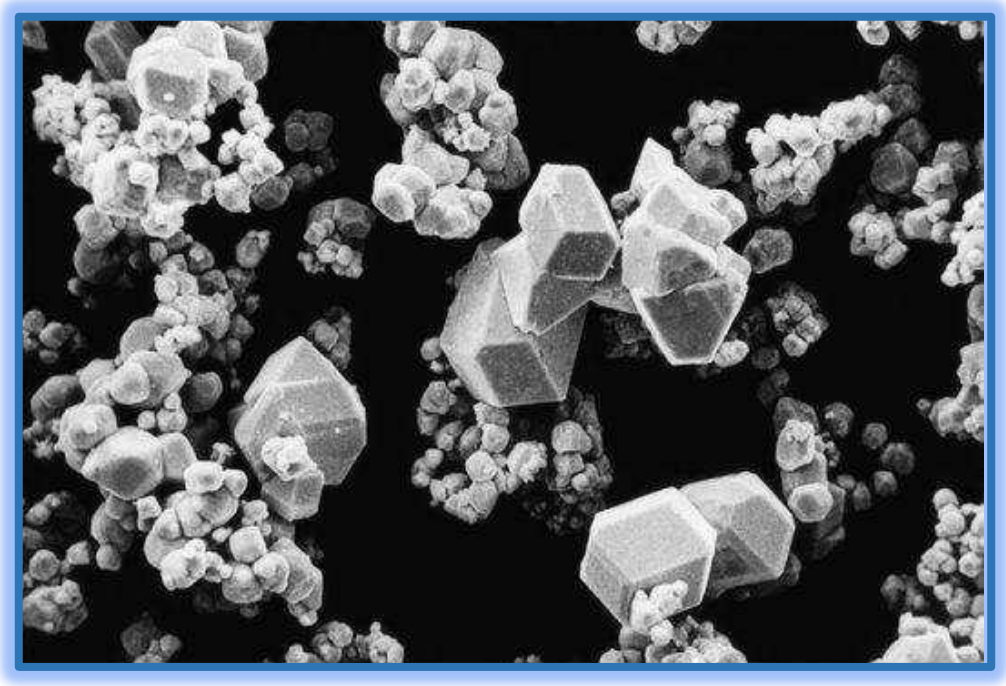
ويستخدم المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة تفاصيل السطح الخارجي للمعدن أو المركب و إحدى هذه الصور موضحة في الشكل (2-11)، أي أن المجهر الإلكتروني الماسح يعتمد على إنبعاث الإلكترونات من سطح العينة وهي ما تعرف بإسم الإلكترونات الثانوية الناتجة عن إرتطام الإلكترونات الأولية بذلك السطح و الإلكترونات الثانوية هي التي تكون الصورة بإستخدام نظام العدسات [18].



الشكل(2-10): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح[18].

يجعل SEM من الممكن الوصول إلى تكبير أعلى بكثير من ذلك الذي يتم الحصول عليه بإستخدام المجهر الضوئي التقليدي، والحصول على صور مع مراعاة سمك السطح المرصود: صور حادة تصل إلى X30000، ضبابية بشكل متزايد حتى100000 X إعتمادًا على طبيعة المادة المدروسة وحالة سطحها ونوعية المعدنة.

إن وسيلة المراقبة هذه تجعل من الممكن تصور نواتج صغيرة جدًا مثل الطين. ومن ناحية أخرى يجعل SEM من الممكن تقييم نصف قطر الوصول إلى المسام وبالتالي التحقق جزئيًا من قيمة أطياف القياس المسامي [19]. في الشكل التالي(2-11) مثال على أحد صور المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق التنغستين.



الشكل(2-11): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح توضح مسحوق التنغستن [18].

للحصول على صور للبنية المجهرية لعيناتنا المحضرة تم إستعمال مجهر إلكتروني ماسح من نوع **Zeiss Evo 15** المتواجد على مستوى مركز التحاليل الفيزيو-كيميائية بجامعة ورقلة الموضح على الشكل (2-12) بتكبير 2500X مع فرق جهد مطبق 12KV.

الشكل (2-12): مجهر Zeiss Evo 15 المستعمل للحصول على صور البنية المجهرية للعينات.

قائمة المراجع

المراجع العربية

[2] ي. الشيخ محمد، **"تحضير بلورات نانوية GGG مشابة بالنيوديميوم والكروم وتوصيفها طيفيا بوصفها أوساطا فعالة الليزرات عالية الاستطاعة "**، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ،سوريا ،2016.

[4] م. نيد، **"تحضير ودراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام"**، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.

[6] ج. بلعمري ،**"دراسة خصائص الهيدروكسياتيات المستخلصة من عظم البقر"**، أطروحة دكتوراة، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر.

[7] م. علاق، ز. جبايلية،**"تحضير ودراسة خزفيات ذات أساس من الكالاون DD3بإضافة فوسفات ثلاثي الكالسيوم"**، مذكرة ماستر ،جامعة العربي بن مهيدي ام البواقي ، 2017.

[8] ف. زنيخري،**"تحضير ودراسة مرشحات وحواملها إنطلاقا من مواد أولية محلية"**، مذكرة ماجستير ، جامعة منتوري قسنطينة، 2008.

[9]خ. بودايرة،**"تحضير ودراسة الأغشية وحواملها إنطلاقا من الكاولانDD2 والكالسيت"**،مذكرة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة،2007.

[10] غ. بوجمعة، **"تحضير ودراسة مساند للأغشية انطلاقا من مواد خزفية"**، جامعة باتنة، 2010.

[11] ي . مصطفى،**" فيزياء الحالة الصلبة الجزء الأول "**، الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة ، أكاديمية الدراسات العليا ،طرابلس ، 2007.

[12] س .فياض،**" تحضير ودراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdTe;Cu "**، مذكرة ماجستير في علوم الفيزياء، بغداد، العراق، 2015.

[13] البحث الخامس، **"الأشعة السينية"** ،جامعة الاندلس للعلوم الطبية، سوريا .

[14] ن .محمود،**"الأشعة السينية وتطبيقاتها"** ،الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس ، 2008.

[16] أ. صلاح عثمان بشير،ر. مهدي عيسي قريشي، ز. بابكر عوض الكريم ،**"مطيافية الأشعة تحت الحمراء "**، مذكرة جامعة السودان للعلوم وتكنولوجيا، 2014.

[18]أ .سليماني، **"مساهمة في دراسة طبقات معدنية رقيقة من مركب تيتان مرسبة على مساند فولاذية"** ، مذكرة ماجستير، ورقلة، الجزائر.

المراجع الأجنبية

[3] N. Boussouf, M-F. Mosbah, F. Bouaicha, F. Benmaamar and A. Amira, **"Effect of Doping by Low Concentration of Iron on Magnetic and Structural Properties of Bi2212**", T, Journal of Physics. Conference, series 97, 012262, 2008.

[5] M. Mimouni," **Effet du dopage sur la modulation de structure des materiaux superconducteurs a haute temperature critique a base de bismuth**", diplôme de doctorat,universite echahid hamma lakhdar-eloued ,2020.

[15] M. Sowinska," **In-operando hard X-ray photoelectron Spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO_2 based RRAm"**,grades Doktors akademischen ,Branden burgischen Technische Universität Cottbus, Polen,2014.

[17] A. R. Seddik, **"Study of optical Prperties of $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ thin film prepared by thermal method**", Magister thesis, Babel University, Iraq, 2001.

[19] L. Denis,**"Caracterisation des alterations du granite d'auriat (creuse) etude de son espase poreux",** these dedocteur,L'ecole nationale des ponts et chausses,1990.

المواقع الإلكترونية

[1] https://arabian-chemistry.com/طريقة اصطناع محلول-هلام/ sol-gel- process/.2214 (29-03-2021).

الفصل الثالث:

العمل التجريبي
ومناقشة النتائج

1-3 مقدمة

يتضمن هذا الفصل شرح لخطوات تحضير العينات للمركب $Bi_{1.6-x}Sm_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ والمحضرة بطريقة محلول-هلام وبالتحديد طريقة بيشيني ثم تشخيصها ودراسة التغيرات التي يحدثها التطعيم بعنصر السماريوم (Sm) في مواضع البزموث بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، حيودالأشعة السينية التي تليها عملية تحسينها بإستعمال برنامج Jana2006[1]. وفي الأخير معاينة البنية المجهرية للعينات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، ليتم بعد ذلك عرض النتائج المحصل عليها ومناقشتها.

2-3 العمل التجريبي

1-2-3 تحضير العينات

لتحضير عينات فائقة الناقلية للمركب $Bi_{1.6-x}Sm_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ الذي ينتمي إلى عائلة الطور Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم (Sm) في مواضع البزموث (Bi) وبإضافة الرصاص Pb الذي يحافظ على إستقرار الطور. تم التحضيربإستعمال طريقة محلول –هلام وبالتحديد طريقة بيشيني إنطلاقا من المواد الأولية المتمثلة في نترات وسترات العناصر الكيميائية المكونة للمركب وهي: $Bi(NO_3)_3,5H_2O;Sm(NO_3)_2;Pb(CH_3COO)_2;Sr(NO_3)_2;Ca(NO_3)_2;Cu(NO_3)_2,3H_2O;$و بنسب تطعيم x=0-0.05-0.1-0.15-0.20. وقد إتبعنا المراحل التالية:

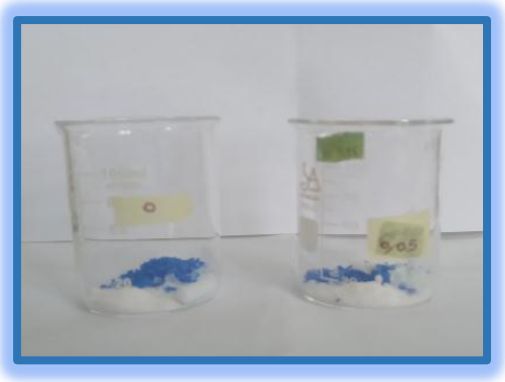
1-1-2-3 المرحلة1 (الوزن)

يتم وزن الكتلة المناسبة والمتكافئة من المواد الأولية بواسطة ميزان حساس من نوعOHAUS دقته تصل إلى (10^{-4}g) ويتم وضعها في بيشر كما في الشكل (3-3).

وقد تم تحضير5 عينات حسب نسبة التطعيم المذكورة أعلاه والموضح في الجدول(3-1).

الشكل(3-1): المواد الأولية المكونة للعينات.

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



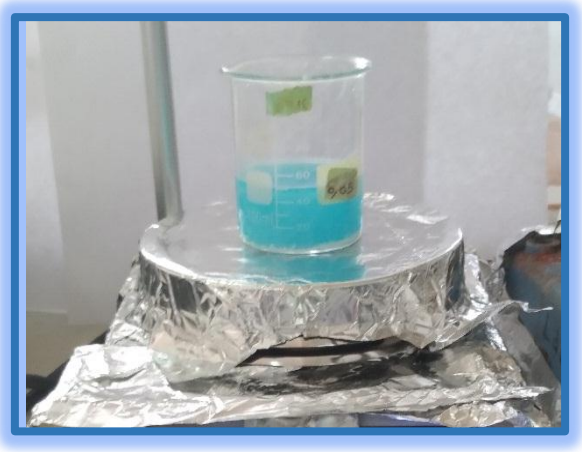
الشكل (3-3): بيشر يحتوي على المواد الأولية.

الجدول (3-1): التعريف بالعينات.

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	نسبة التطعيم x بـSm
Sm00	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$	x=00
Sm005	$Bi_{1.55}Sm_{0.05}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$	x=0.05
Sm010	$Bi_{1.5}Sm_{0.1}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$	x=0.10
Sm015	$Bi_{1.45}Sm_{0.15}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$	x=0.15
Sm020	$Bi_{1.4}Sm_{0.2}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$	x=0.20

3-2-1-2 المرحلة 2(الإنحلال)

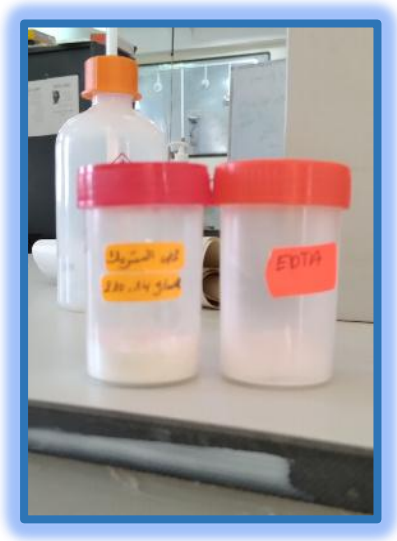
بعد عملية وزن العينات يتم إضافة حجم قدره 50ml من الماء مضاعف التقطير للبشير وبعض القطرات من حمض النتريك(HNO_3) تركيزه 63% دوره إذابة نترات Bi والذي يتم ترسبه مباشرة بعد إضافة الماء المقطر. يتم بعدها وضع البيشر فوق جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة 70°C وسرعة دوران عند 250tr/min للحصول على محلول متجانس لونه أزرق شفاف كما في الشكل(3-4).



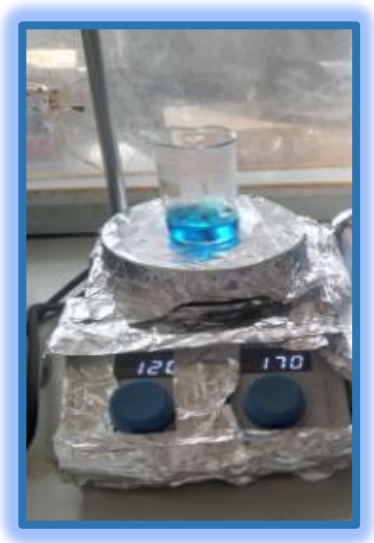
الشكل (3-4): المحلول المحصل عليه عند بداية الإنحلال.

3-1-2-3 المرحلة 3 (التهليم و الإحتراق)

بعد إكتمال التجانس أي الإنحلال التام لنترات المساحيق داخل المحلول تضاف إليه كتلة من حمض الستريك $H_3(C_6H_5O_7)$ H_2O وملح EDTA $(C_{10}H_{16}N_2O_8)$ بنفس الكمية وحجم من الإيثلين غلايكول$(CH_2OH)_2$، وهو عامل مساعد على البلمرة ثم نرفع درجة الحرارة إلى 120°C مع الإبقاء على سرعة الدوران دون تغيير إلى أن يصبح المحلول على شكل هلام. بعدها يتم حرق الهلام المحصل عليه في درجة 350°C مع إيقاف الدوران لجهاز الرج المغناطيسي ليتم في الأخير الحصول على مسحوق لونه بني غامق كما في الشكل(3-9).

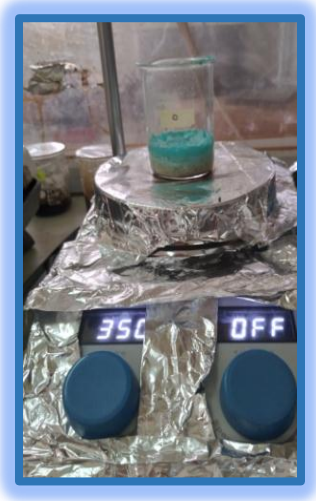


الشكل (3-5): المواد العضوية المضافة.

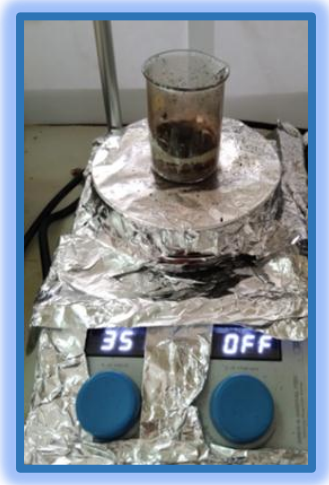


الشكل(3-6): شكل المحلول بعد الإنحلال التام.

الشكل(3-7): تشكل الهلام.



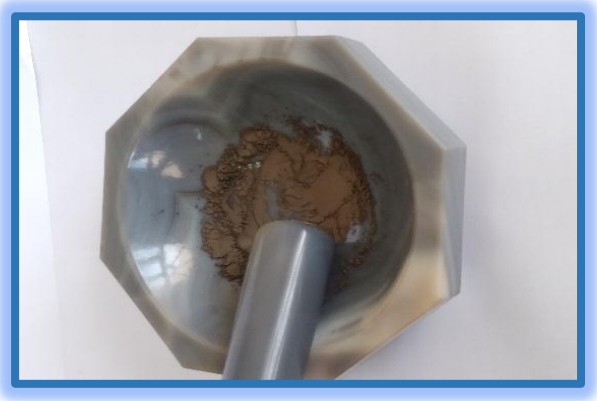
الشكل(3-8): بداية الإحتراق.



الشكل(3-9): الإحتراق التام.

4-1-2-3 المرحلة 4 (السحق)

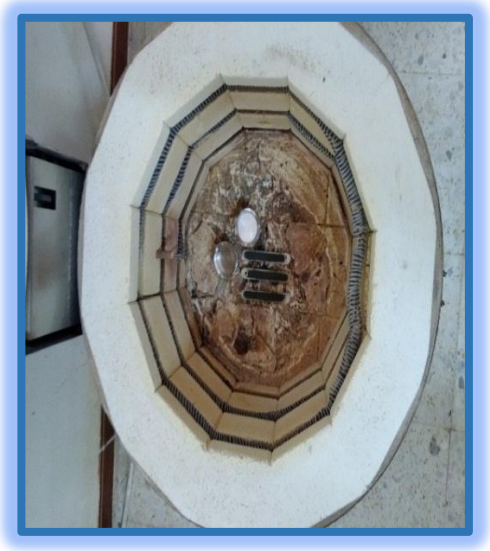
بعد إحتراق العينات يتم طحنها يدويا في هاون من الآغات (Agate mortar) كما هو مبين في الشكل (3-10) لمدة نصف ساعة تقريبا للحصول على مسحوق متجانس ليتم معالجته حراريا في مرحلتي الكلسنة والتلبيد.



الشكل (3-10): طحن المساحيق في هاون من الآغات.

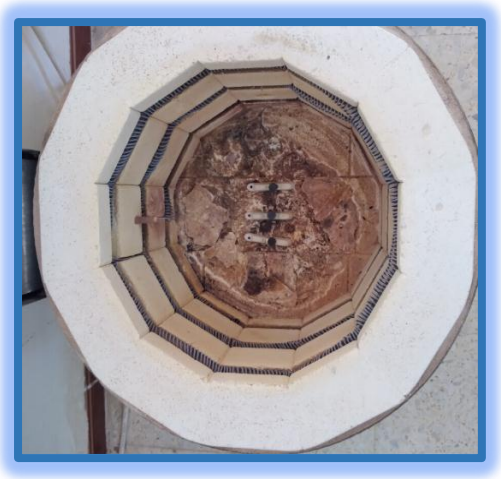
5-1-2-3 المرحلة 5 (الكلسنة والتقريص)

هي معالجة حرارية الهدف منها هو نزع الكربون من العينة الأولية، وذلك بوضعها داخل الفرن لعدة ساعات عند درجات حرارة عالية حسب المكونات الأولية للمواد ويتم كلسنة عيناتنا على مرحلتين، الكلسنة1عند T=600°C لمدة 10ساعات في فرن كهربائي من النوع **NABERTHERM** ليتم بعدها الحصول على مسحوق لونه أسود، وبعدها يتم طحنه ثم تقريصه في شكل قرص بواسطة آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع SPECAC عند الضغط $3Tonnes/cm^2$ لمدة 2.5min كما في الشكل(3-12) ليتم بعدها الكلسنة 2 للأقراص عند T=800°C لمدة 12ساعة.



الشكل(3-11): الكلسنة 1للمساحيق في الفرن.

الشكل(3-12): آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوعSPECAC.



الشكل(3-13): الكلسنة 2 للأقراص في الفرن.

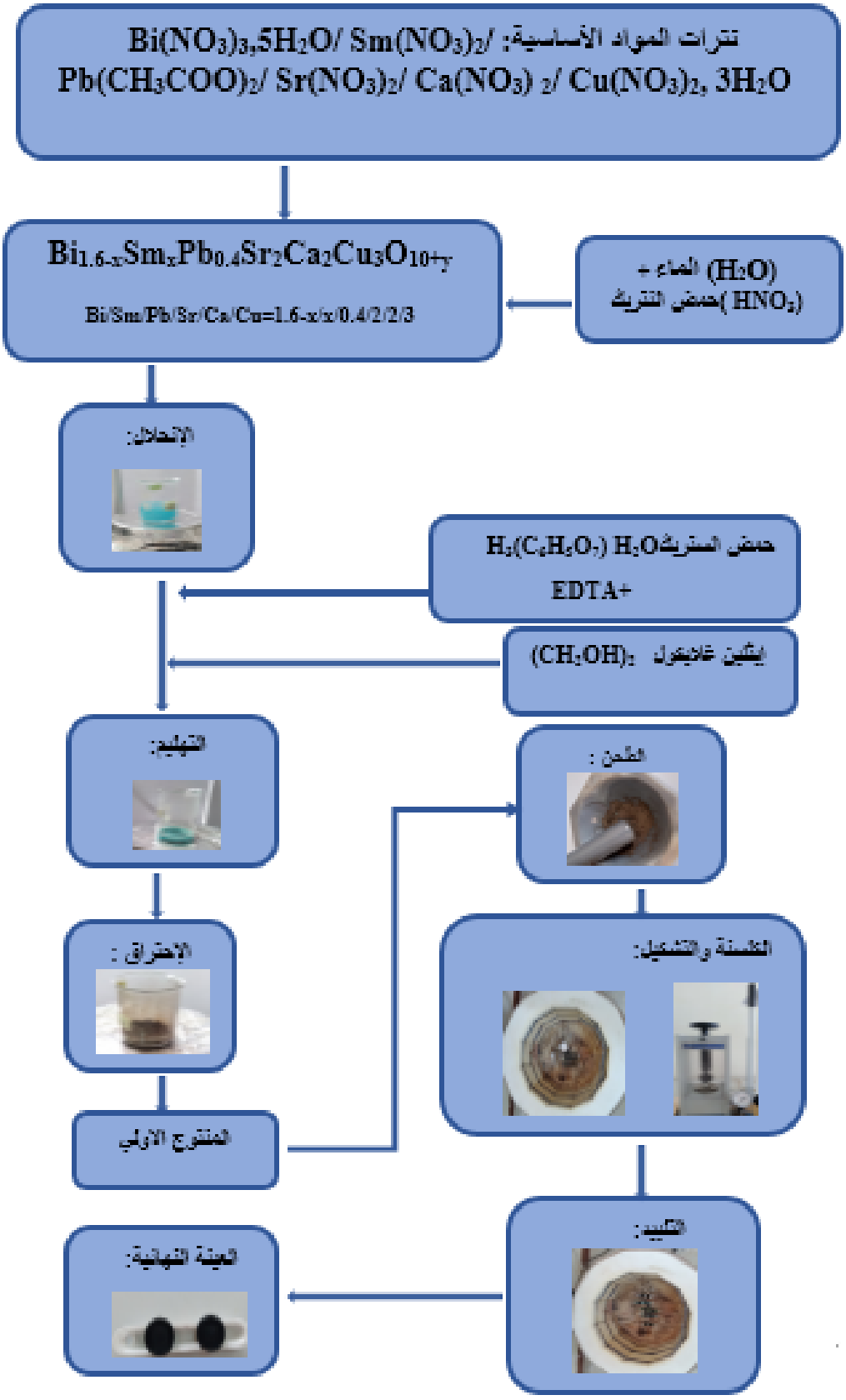
3-2-1-6 المرحلة 6 (التلبيد)

هي معالجة حرارية تنمو فيها حبيبات العينة وتقترب من بعضها البعض كونها تتم عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة إنصهار المركب النهائي، بحيث يتم وضع العينة في الفرن لعدة ساعات تتراوح بين 10 ساعات فما فوق ويمكن أن تمتد الى عدة أيام. بالنسبة لعيناتنا فقد تم طحن الأقراص الناتجة من مرحلة الكلسنة الثانية ثم إعادة تقريصها عند نفس الظروف وتلبيدها في الفرن الكهربائي عند T=845°C لمدة 20h (الشكل 3-14)، لنتحصل بعد نهاية هذه المرحلة على العينة النهائية الموضحة في الشكل (3-15).

الشكل(3-14): الأقراص في الفرن لعملية التلبيد.

الشكل (3-15): العينة النهائية.

الشكل (3-16) يبين مخطط توضيحيا يلخص طريقة تحضير العينات المدروسة بإستعمال طريقة بيشيني.

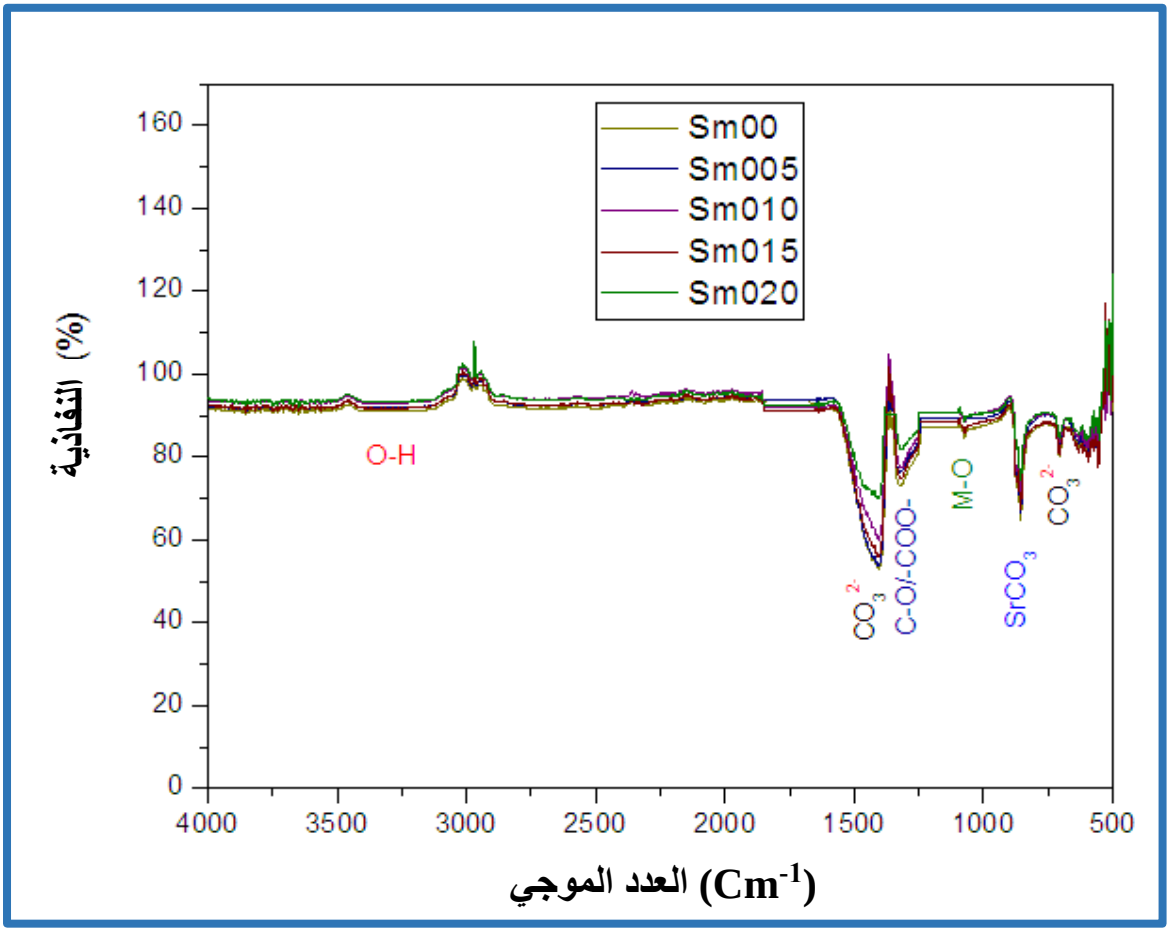


الشكل(3-16): مخطط يلخص مراحل التحضير للعينات.

3-3 تحليل ومناقشة النتائج

3-3-1 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR)

بغرض متابعة ومعرفة آلية إنتزاع المواد العضوية من العينات بعد مرحلتي الإحتراق والتلبيد إستعملنا مطيافية الأشعة تحت الحمراء في مجال العدد الموجي($4000\text{-}500Cm^{-1}$). حيث أن لكل تردد ممتص يميزه نوع من إهتزاز رابطة معينة، ولهذا تم إستخدام هذه الخاصية لتتبع وتحديد الروابط الكيميائية وخاصة العضوية منها في العينات المحضرة، وقد أسفرت عملية التحليل للعينات الخمس مجتمعة على النتيجة المعروضة في الشكل(3-17) أدناه.



الشكل(3-17): تجميع أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الإحتراق.

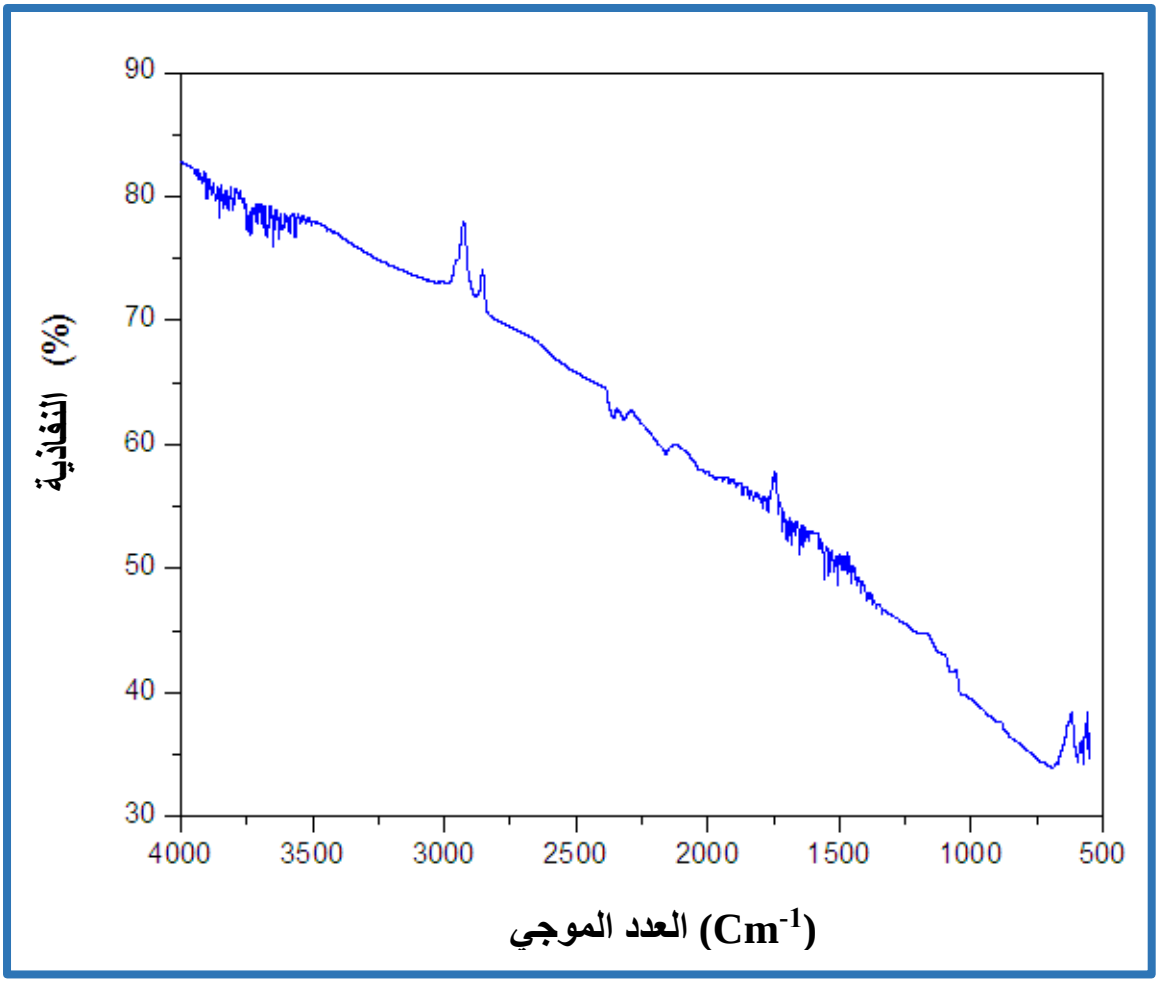
نلاحظ من الشكل (3-17) ظهور قمم بارزة عند بعض الترددات منها،قمة في المجال [3000-3500Cm^{-1}] التي تعبرعن الرابطة **O-H**[2] وهذا بسبب الرطوبة المتبقية في المساحيق بعد عملية الحرق، مع ظهور ذروتين ل CO_3^{-2} عند $1442Cm^{-1}$ و$711cm^{-1}$ [3]، وظهور قمم أخرى عند $1309Cm^{-1}$ والتي تعبر عن إحدى الرابطتين**C-O** أو**-COO**-[4]، وقمة عند$1077Cm^{-1}$خاصة بالرابطة **M-O**[3]،

وكذلك عند $850Cm^{-1}$ والتي توافق عن $SrCO_3$[3]. وقد لخصنا مختلف الروابط الموجودة في المساحيق في الجدول **(3-2).**

الجدول(3-2): الروابط المرصودة في العينات بعد مرحلة الإحتراق.

العدد الموجي (Cm^{-1})	3000-3500	1442	1309	1077	850	711
نوع الرابطة	O-H	CO_3^{2-}	C-O/ -COO-	M-O	$SrCO_3$	CO_3^{2-}

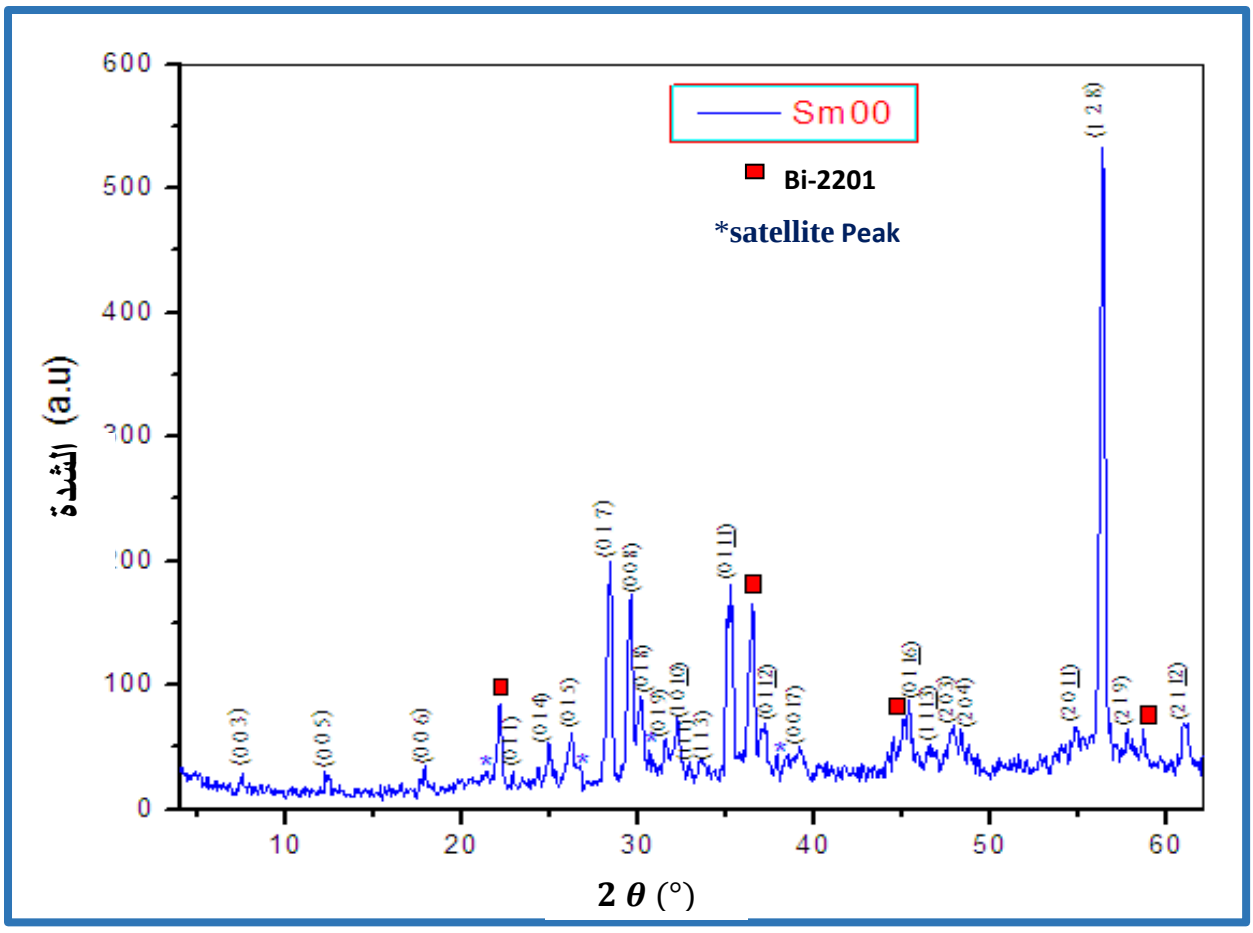
بعد مرحلة التلبيد، نلاحظ إنطلاقا من الشكل (3-18) الذي يمثل طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء بعد مرحلة التلبيد، أن كل الروابط العضوية إختفت مما يعني تنقية العينات من كل مركب عضوي.



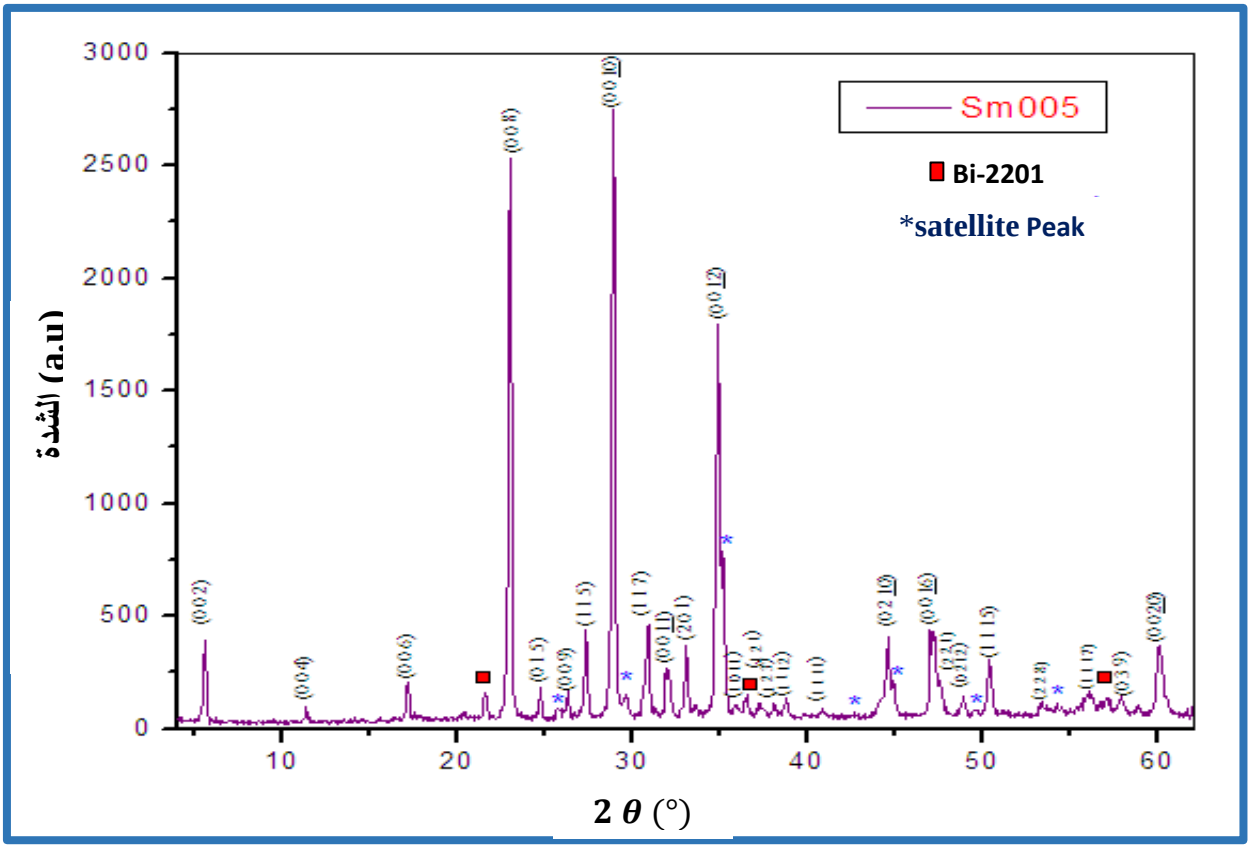
الشكل(3-18): طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء بعد مرحلة التلبيد.

2-3-3 نتائج حيود الأشعة السينية XRD

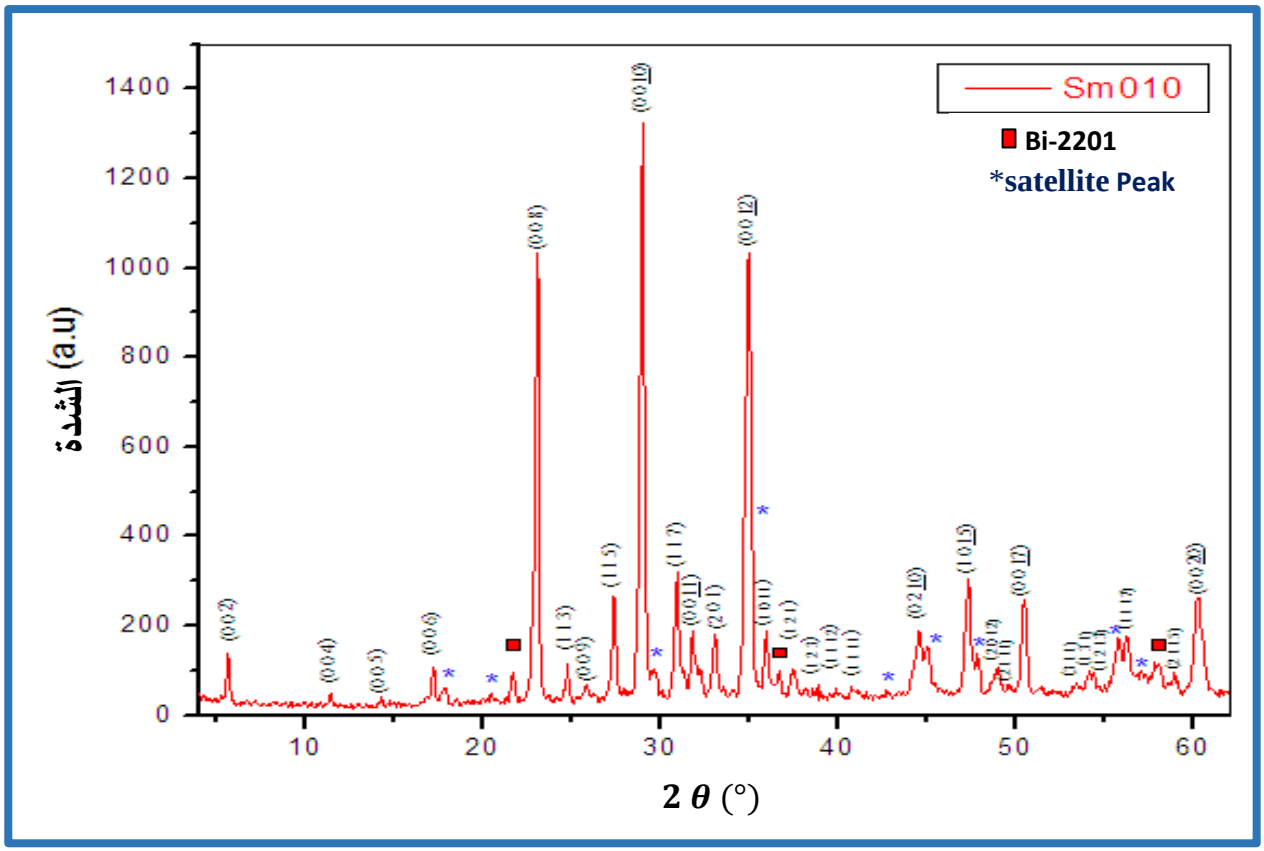
تم إستخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة الخصائص البنيوية للمركب $Bi_{1.6-x}Sm_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ حيث تم تحضير العينات المعرفة في الجدول (3-1) والتي تم تلبيدها عند درجة حرارة T=845°C ولمدة 20h، وذلك من أجل تحديد الأطوار المتواجدة في العينات وتحديد الثوابت الشبكية (***a***; ***b*** ;***c***) وكذلك مركبات شعاع التموج ***q***. يجدر الإشارة إلى أن عملية التعرف على الأطوار المتواجدة تم بإستخدام برنامج Highscore plus [5]، ولتحسين هذه الثوابت إستعمالنا برنامج Jana2006 [1]. تبين الأشكال (3-19)، (3-20)، (3-21)،(3-22) و (3-23) مخططات الإنعراج للعينات النهائية.



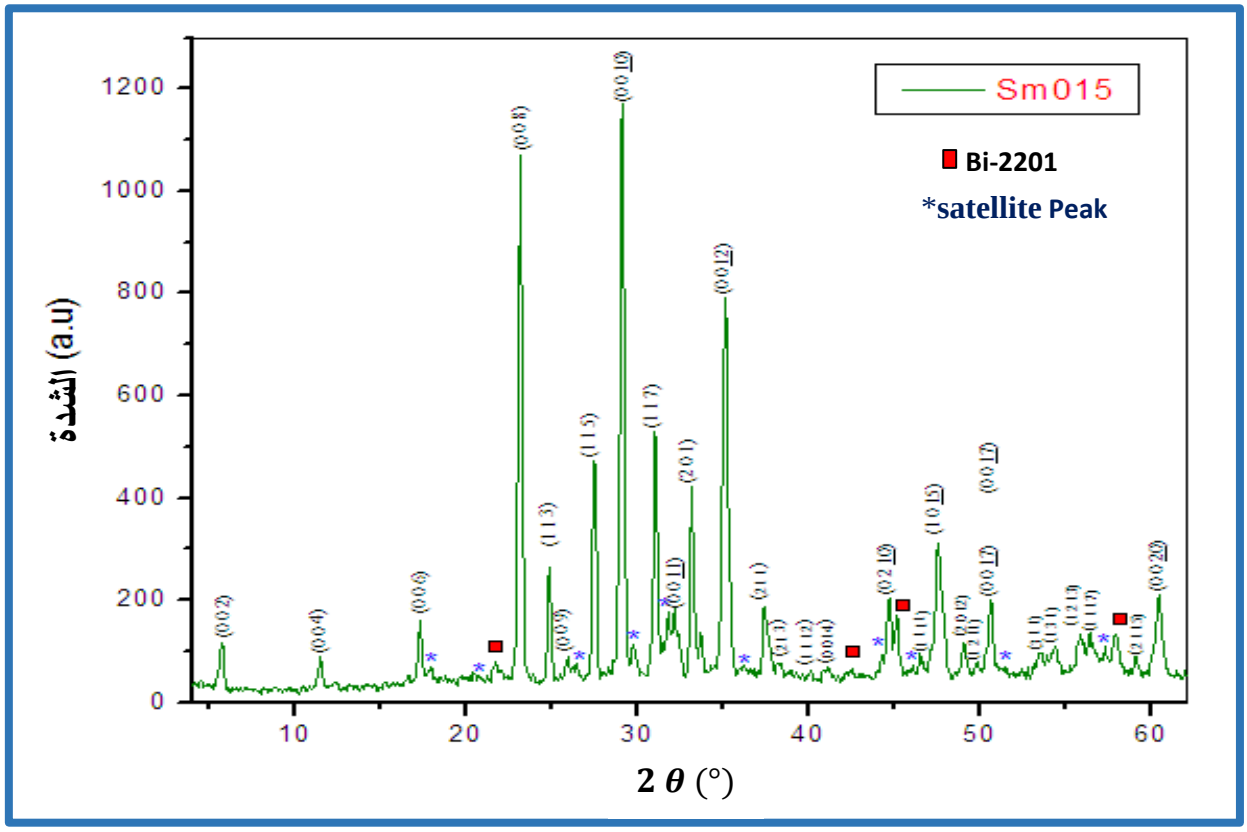
الشكل (3-19): مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm00.



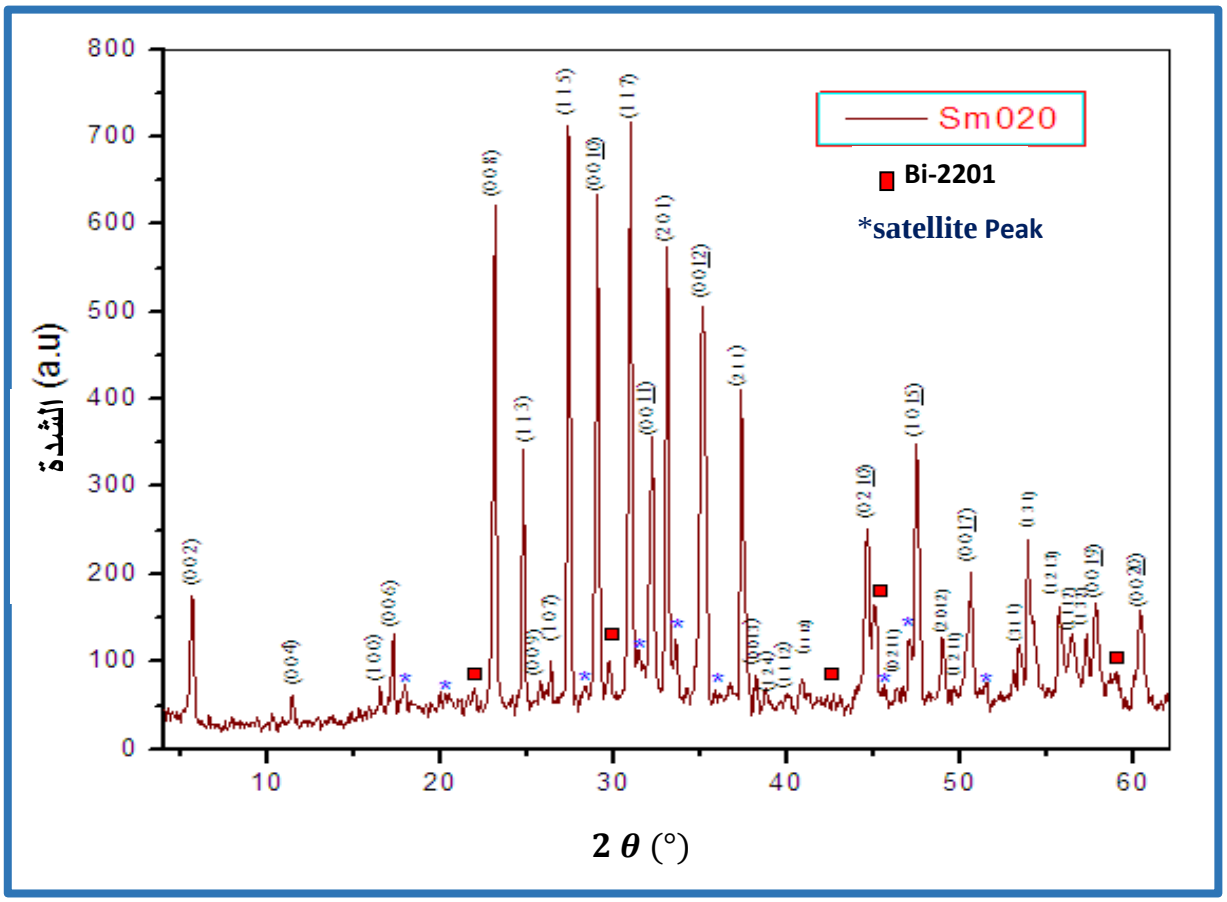
الشكل (3-20): طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm005.



الشكل (3-21): مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm010.



الشكل (3-22): مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm015.



الشكل (3-23): مخطط حيود الأشعة السينية لمرحلة التلبيد للعينة Sm020.

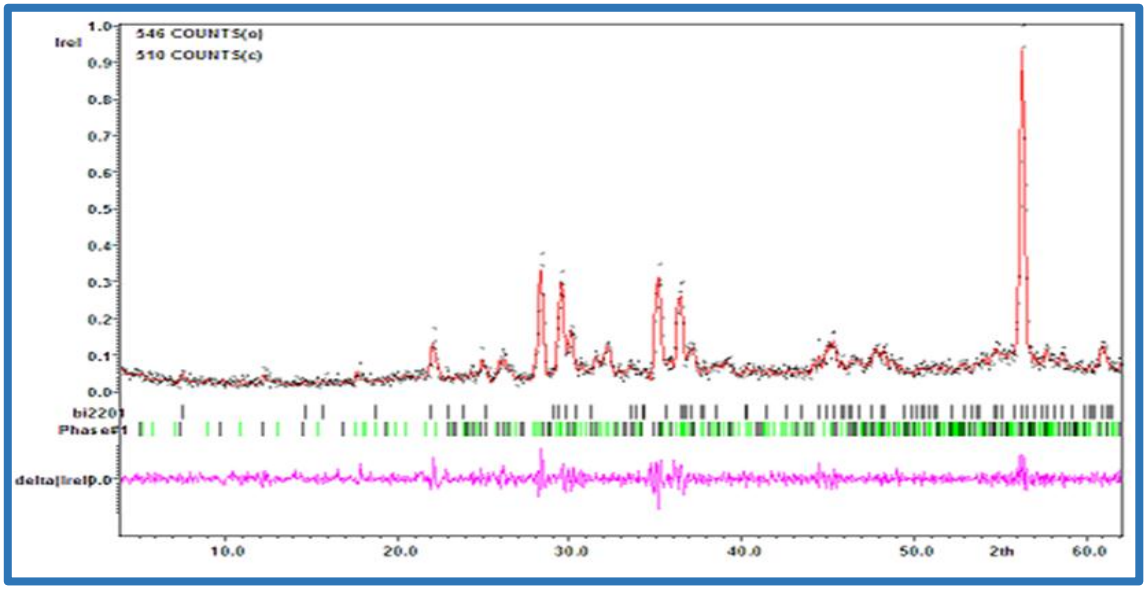
نلاحظ من الأطياف السابقة أن الطور الغالب في العينات هو الطور Bi-2223 مع وجود نسبة من الطور الشائب Bi-2201 في كل العينات، والذي يبقى متواجدا عموما في العينة خلال تحضير هذا النوع من المركبات [6]، مع تسجيل أن المستويات $(00l)$ هي الأقوى من ناحية الشدة وهذا راجع إلى البنية الطبقية للمركب المحضر[7].

نلاحظ أيضا وإنطلاقا من مقارنة أطياف إنعراج الأشعة السينية للعينات النهائية مع قاعدة بيانات لبرنامج Highscore plus [5]، أن التطعيم بالسماريوم في مواقع البزموث قد أدى إلى التغير في صيغة المركب من $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ الموافقة للبطاقة (01-079-1083)[8] للعينة غير المطعمة إلى الصيغة $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ الموافقة للبطاقة (00-042-0450)[9] للعينات المطعمة والتي إعتمدنا عليها كنموذج لبداية تحسين نتائج الأشعة السينية X.

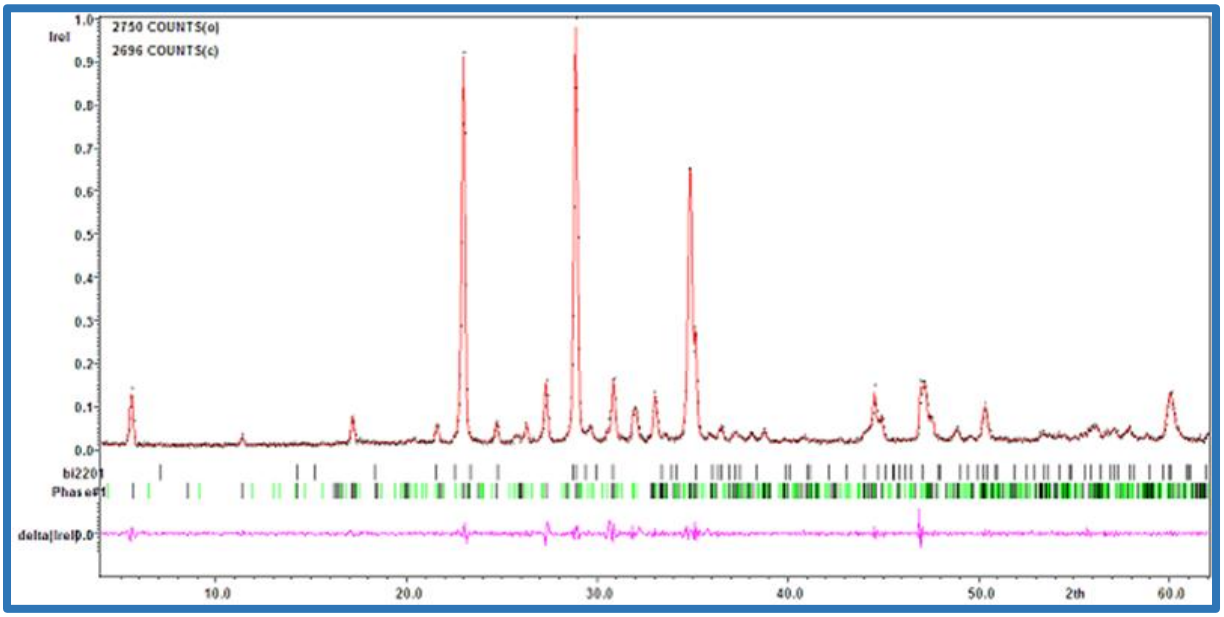
يجدر أيضا الإشارة إلى نتيجة مهمة وهي أنه قد تم التحصل على الطور Bi-2223 بعد مرحلة واحدة من التلبيد أي في زمن قصير مقارنة بالزمن اللازم للحصول على نفس الطور بطرق تحضير أخرى وخاصة طريقة تفاعل الحالة لصلبة [10]، وهذا يعني إقتصاد كبير في الطاقة والزمن.

3-3-2-1 نتائج التحسين

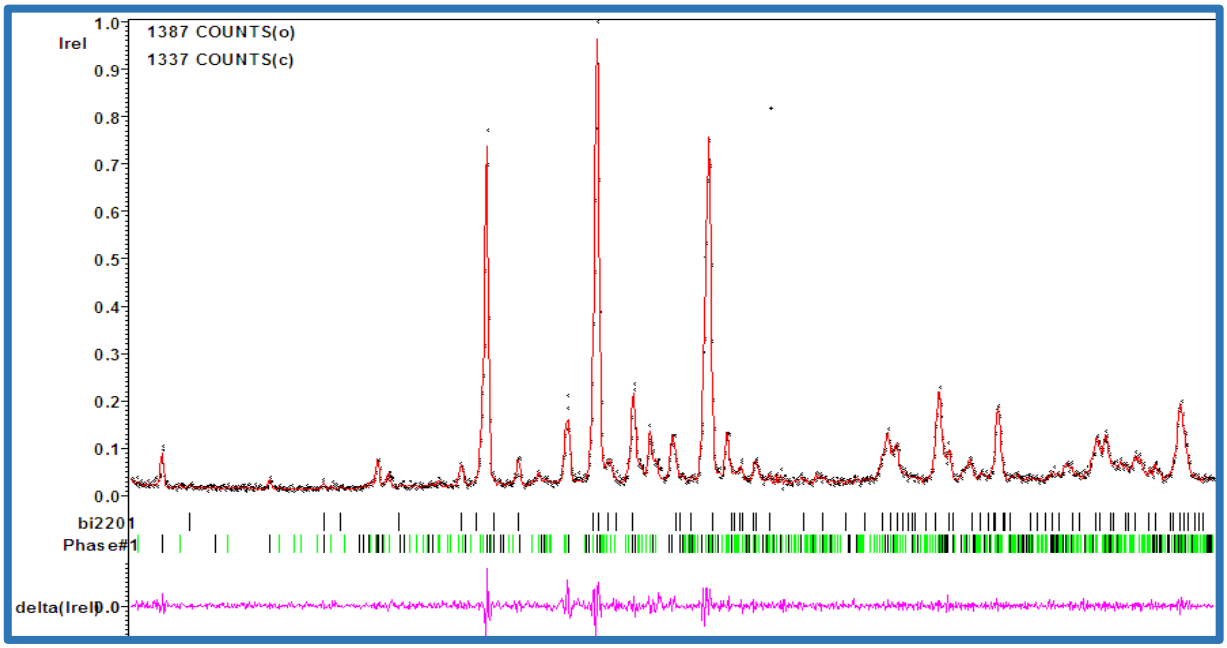
إن الهدف من تحسين النتائج هو الحصول على قيم دقيقة وقريبة بقدر الإمكان لثوابت الشبكة البلورية ولمركبات شعاع التموج ***q*** الحقيقية، ومن أجل ذلك تم إستعمال البرنامج الذي يعالج المركبات التي تمتلك خاصية التموج في بنيتها البلورية، وهو برنامج Jana2006[1]. والذي يعتمد على إدخال القيم الخاصة لطيف إنعراج قريب من طيف العينة المدروسة، ويتم هذا التحديد بإستخدام المقارنة بين الطيف التجريبي والأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة البيانات في برنامج High score plus[5]، مع إدخال القيم الخاصة للطور الشائب وقد تم التحصل على نتائج ثوابت الشبكة المحسنة ***(a, b, c)*** لكلا الطورين مع تحديد مركبات شعاع التموج ***(q)*** بالإعتماد على الدالة Pseudo-Voigt لوصف شكل القمم المحصل عليها في طيف الإنعراج في هذا البرنامج. وأدناه تبين الأشكال (3-24)، (3-25)، (3-26)، (3-27) و(3-28) نتيجة التحسين المحصل عليه.



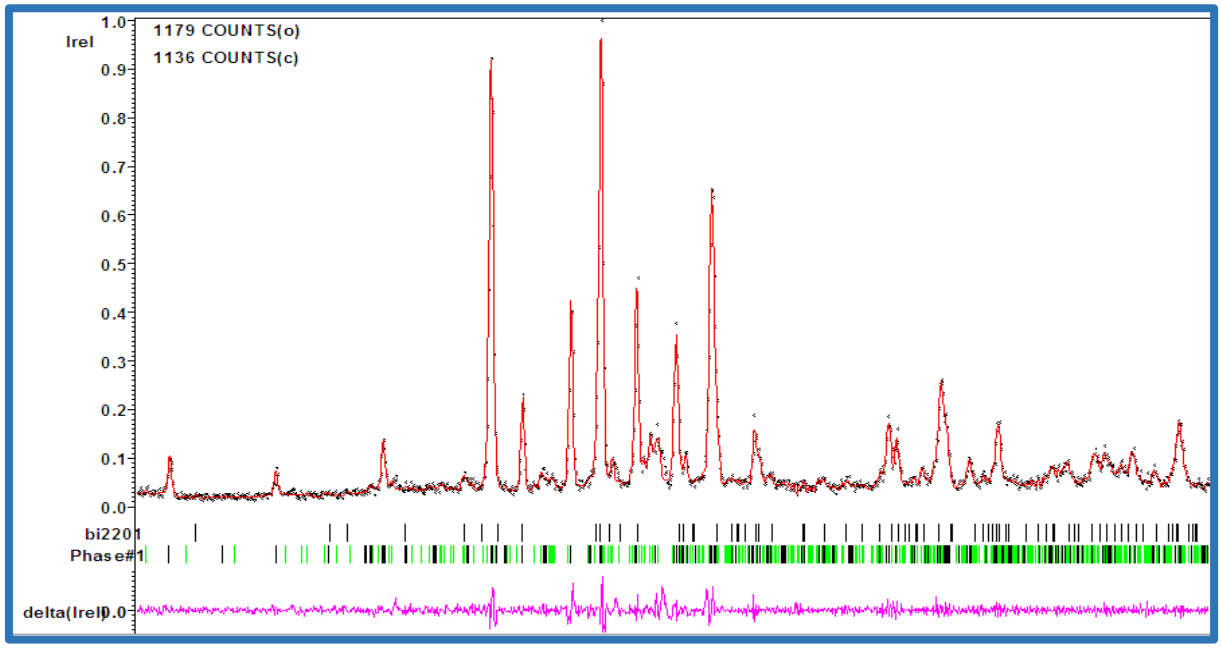
الشكل (3-24): مظهر التحسين للعينة Sm00.



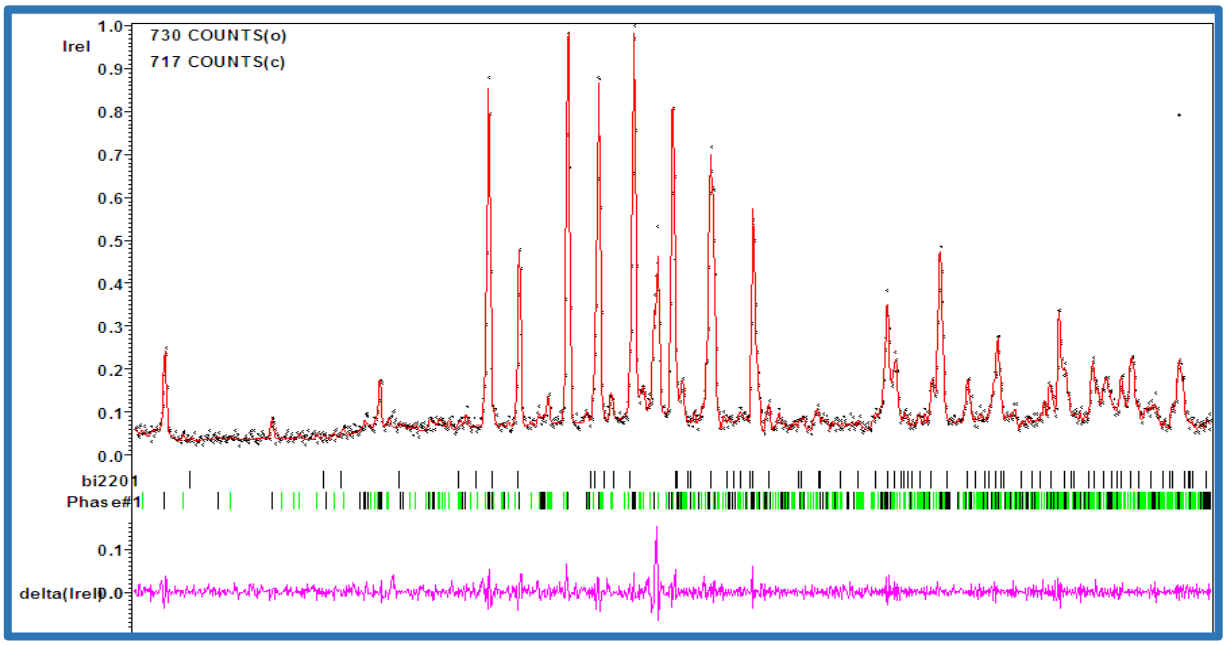
الشكل (3-25): مظهر التحسين للعينة Sm005.



الشكل (3-26): مظهر التحسين للعينة Sm010.



الشكل (3-27): مظهر التحسين للعينة Sm015.



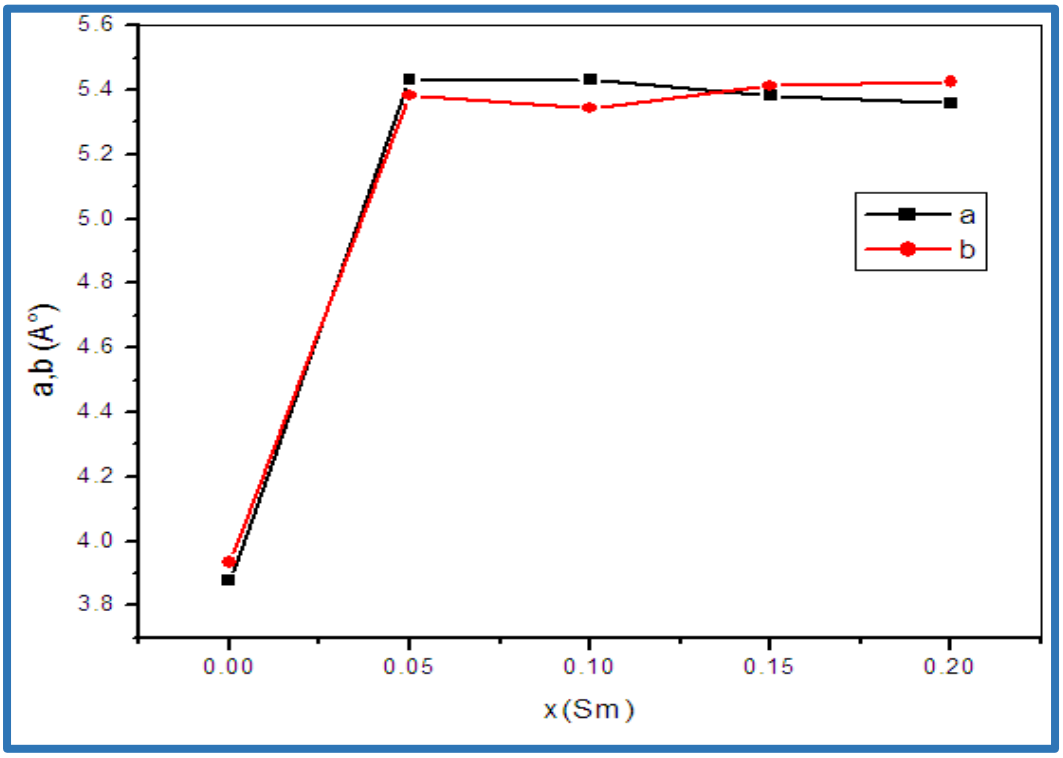
الشكل(3-28): مظهر التحسين للعينة Sm020.

يلخص **الجدول (3-3)** القيم المحسنة لثوابت الشبكة البلورية وشعاع التموج ونسبة تواجد الطور Bi-2223 و حجم الحبيبات لكل عينة من العينات المدروسة.

الجدول(3-3): ثوابت الشبكة المحسنة.

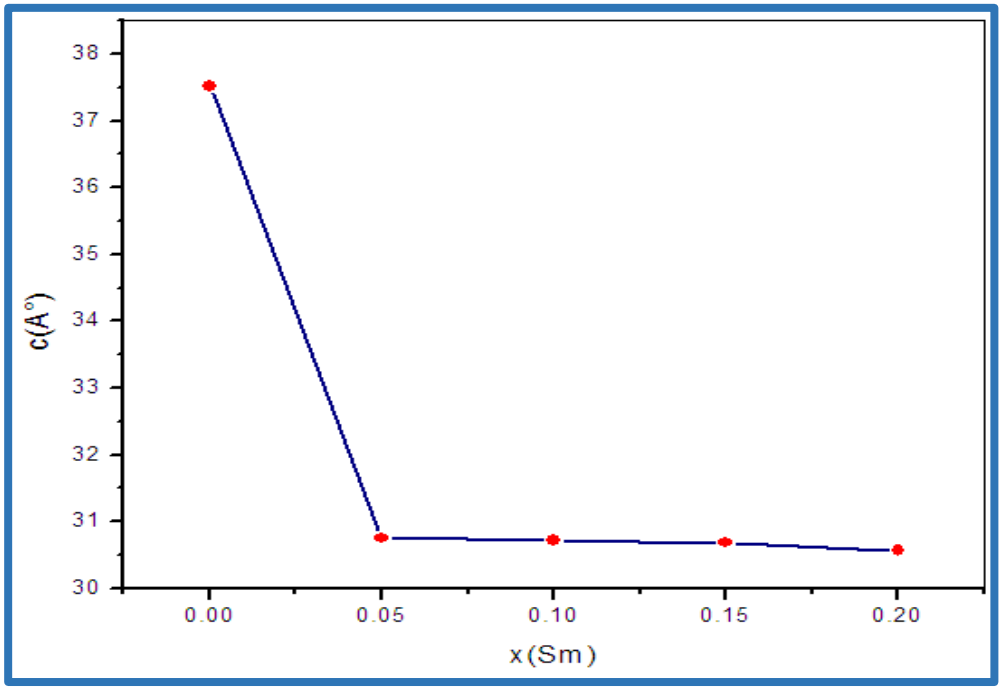
العينة	الطور	النسبة	a	b	c	q
Sm 00	2223	73%	3.8778(7)	3.9347(8)	37.5236(81)	0.2147(4) b* +c*
	I4/mmm :الزمرة الفضائية D= 21nm					
	2201	27%	5.3921(21)	5.9440(16)	24.6342(67)	-
	GOF=1.09		**R_{WP}=17.10**		**R_P=12.63**	
Sm 005	2223	91%	5.4314(4)	5.3829(5)	30.7529(28)	0.2017(4) b*
	Amaa :الزمرة الفضائية D= 19.1 nm					
	2201	9%	5.2622(46)	6.1426(65)	24.5150(215)	-
	GOF=1.11		**R_{WP}=10.32**		**R_P=7.05**	
Sm 010	2223	86%	5.4322(7)	5.3440(7)	30.7170(45)	0.2103(4) a*
	Amaa :الزمرة الفضائية D= 13.6 nm					
	2201	14%	5.3836(13)	5.9409(11)	24.4758(66)	-
	GOF=1.07		**R_{WP}=11.78**		**R_P=8.63**	
Sm 015	2223	92%	5.3819(6)	5.4119(5)	30.6834(33)	0.2097(4) b*
	Amaa :الزمرة الفضائية D= 7.6 nm					
	2201	8%	5.3631(14)	5.9132(10)	24.5456(48)	-
	GOF=1.03		**R_{WP}=10.90**		**R_P=7.86**	
Sm 020	2223	88%	5.3598(5)	5.4255(5)	30.5673(30)	0.2179(4) b*
	Amaa :الزمرة الفضائية D= 5.3 nm					
	2201	12%	5.3692(10)	5.9482(7)	24.5988(44)	-
	GOF=1.00		**R_{WP}=10.67**		**R_P= 7.68**	

تبين الأشكال (3-29)، (3-30)، (3-31) و (3-32) التمثيل البياني للقيم الموجودة في الجدول(3-3).



الشكل(3-29): منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b بدلالة نسبة التطعيم(x(Sm.

نلاحظ من الشكل (3-29) أنه في المجال من x=0.00 إلى x=0.05 أن الثابتين ***a*** و***b*** يتزايدان معا بسرعة كبيرة و ببنية بلورية معينية قائمة، وهذا راجع إلى أن أطوال ثوابت الشبكة البلورية القاعدية يمكن أن تتمدد أو تتقلص مع تغير كثافة الإلكترونات في هذه المستويات[11]. في المجال من x=0.05 إلى x=0.10 نلاحظ أن الثابت ***a*** يزيد و***b*** ينخفض وهذا راجع إلى أن الثابت ***a*** يتعلق بالرابطة Cu-O والتي تتحكم بدورها في أبعاد المستوي القاعدي [12].وفي المجال من x=0.10 إلى x=0.20 نلاحظ أن الثابت ***a*** ينخفض والثابت ***b*** يزيد بحيث يقتربان من بعضهما عند x=0.15 مما يعني تغير النظام البلوري للعينة والذي يميل أن يصبح شبه رباعي وهذا راجع في العادة إلى تغير تركيز الأوكسجين في الشبكة [13]، الذي يمكن إمتصاصه من طرف الأكاسيد بسهولة [14] وخاصة وأن المعالجات الحرارية تتم في الهواء.



الشكل(3-30): منحنى تغيرات الثابت c بدلالة نسبة التطعيم x(Sm).

إنطلاقا من الشكل (3-30) نلاحظ أن الثابت c يتناقص بزيادة تركيز السماريوم في العينة وهذا راجع لإختلاف نصف القطر الأيوني حيث أن نصف القطر الأيوني للسماريوم هو 0.96Å وهو أقل من نصف القطر الأيوني للبزموث الذي يساوي 1.06Å [13]. هذه النتيجة تدل أيضا أن إستبدال البزموث (Bi) بالسماريوم (Sm) تم بنجاح في أغلب العينة.

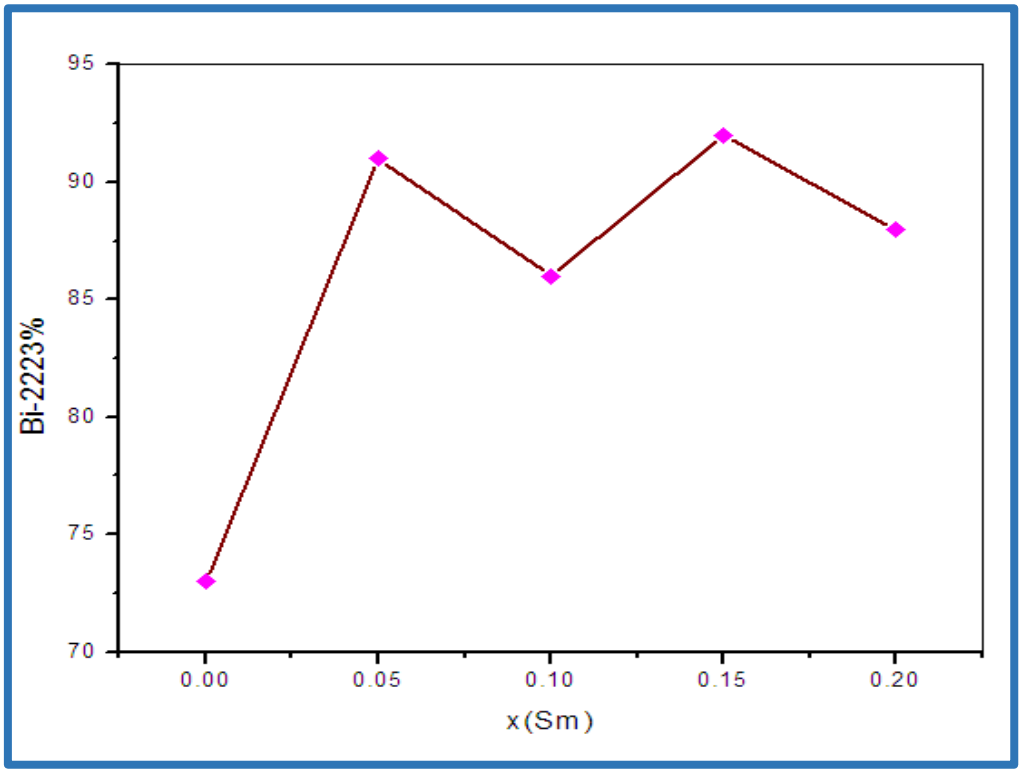
من جهة ثانية، يجب الإشارة إلى أن حساب نسبة تواجد الطور Bi-2223 التقديرية في العينات تم بتطبيق العلاقة (3-1)[15]:

$$\boldsymbol{Bi(2223)\% = \frac{\sum I_{2223}}{\sum I_{all\ phases}} \ldots\ldots\ldots\ldots (1-3)}$$

حيث:

I_{2223}: شدة القمم الموافقة للطور Bi-2223.

$I_{all\ phases}$: شدة جميع قمم الأطوار المتواجدة في العينة.



الشكل (3-31): منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2223 بدلالة نسبة التطعيم.

نلاحظ من الشكل (3-31) أن للتطعيم أثر محسوس على نسبة تواجد الطور Bi-2223 في العينات والتي أظهرت أعلى النسب في العينات (x=0.05 وx=0.15) بينما تناقصت في العينات (x=0.0;x=0.10;x=0.20) وهذا راجع لزيادة تواجد الطور الشائبBi-2201[16].

لتقدير متوسط حجم الحبيبات للعينات تم إستعمال علاقة شيرر[17] الموجودة ضمنيا في برنامج High score plus[5].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta . \cos\theta} \dots\dots\dots (2-3)$$

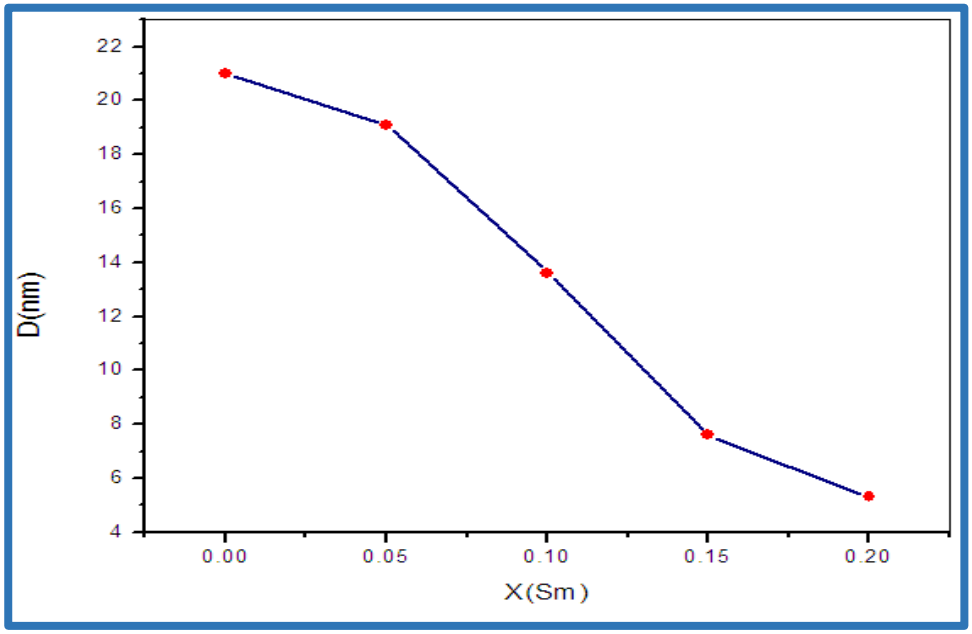
حيث :

K: ثابت وهو يساوي 0.9.

λ: طول موجة الأشعة السينية المستعملة التي تساوي في حالتنا 1.54251 Å.

β: عرض القمة عند نصف إرتفاعها ويرمز له أيضا بالرمز FWHM.

θ: زاوية براغ للإنعراج الموافقة للقمة.



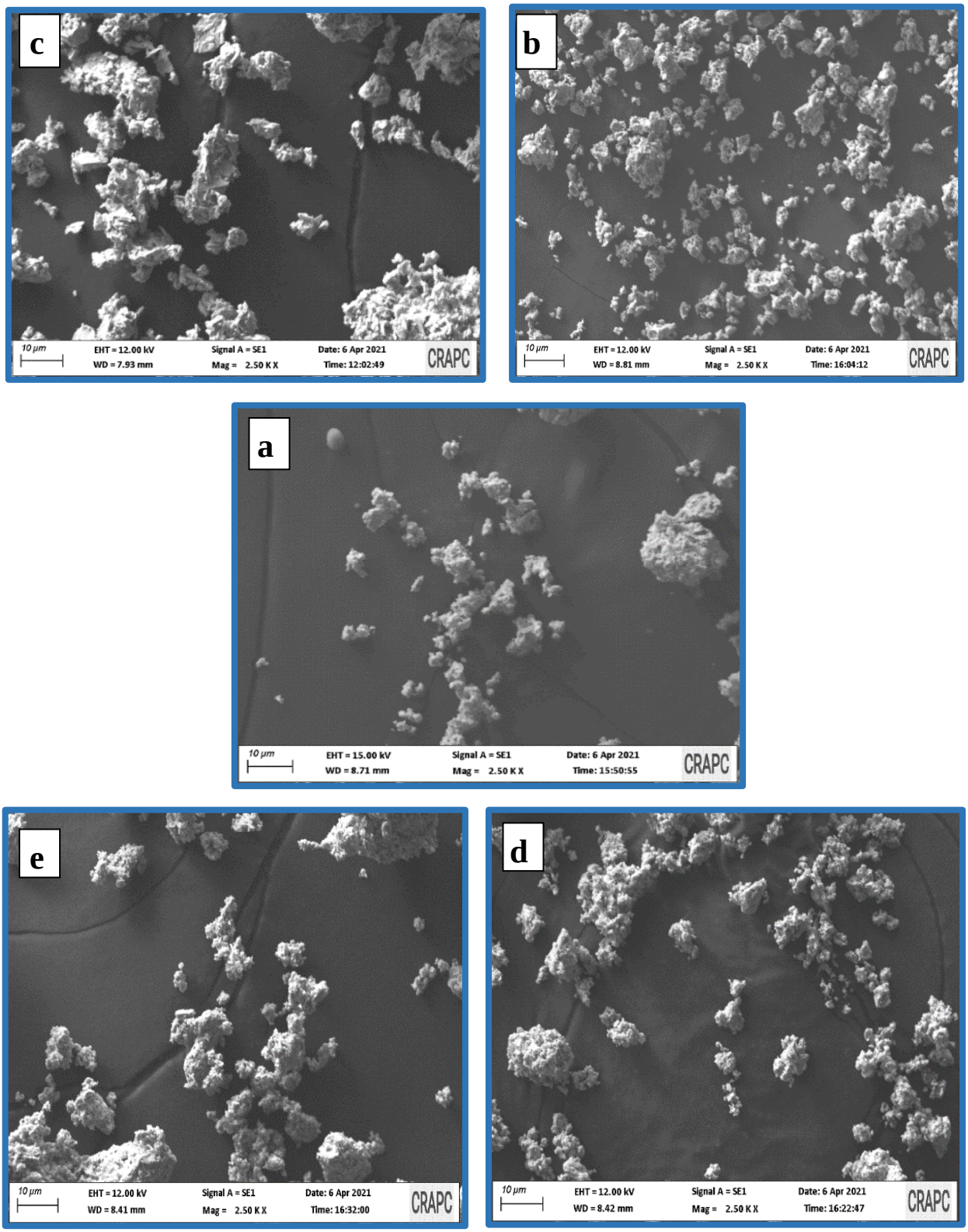
الشكل (3-32): منحنى تغيرات متوسط حجم الحبيبات Dبدلالة نسبة التطعيم x(Sm).

يظهر جليا من الشكل (3-32) أن متوسط حجم الحبيبات D يتناقص بزيادة تركيز السماريوم في العينة، حيث تتراوح قيمته بين 21nm إلى 5.3nm وهي قيم تمكننا من إعتبار أن العينات نانومترية، وهذا يبين على أنه زيادة على طريقة التحضير فإن التطعيم بالسماريوم في مواضع البزموث للطور Bi- 2223 يؤدي للحصول على عينات حبيباتها أقل حجما و في مجال النانو، وهي نتيجة إيجابية حيث يمكن إستعمال هذه العينات النانوية لتطعيم مركبات أخرى بغية دراسة تأثيرها على الخواص الفيزيائية لها.

3-3-3نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

بإستعمال المجهر الإلكتروني الماسح، أردنا تتبع البنية المجهرية للعينات بعد مرحلتي الكلسنة الثانية وبعد التلبيد فحصلنا على النتائج التالية:

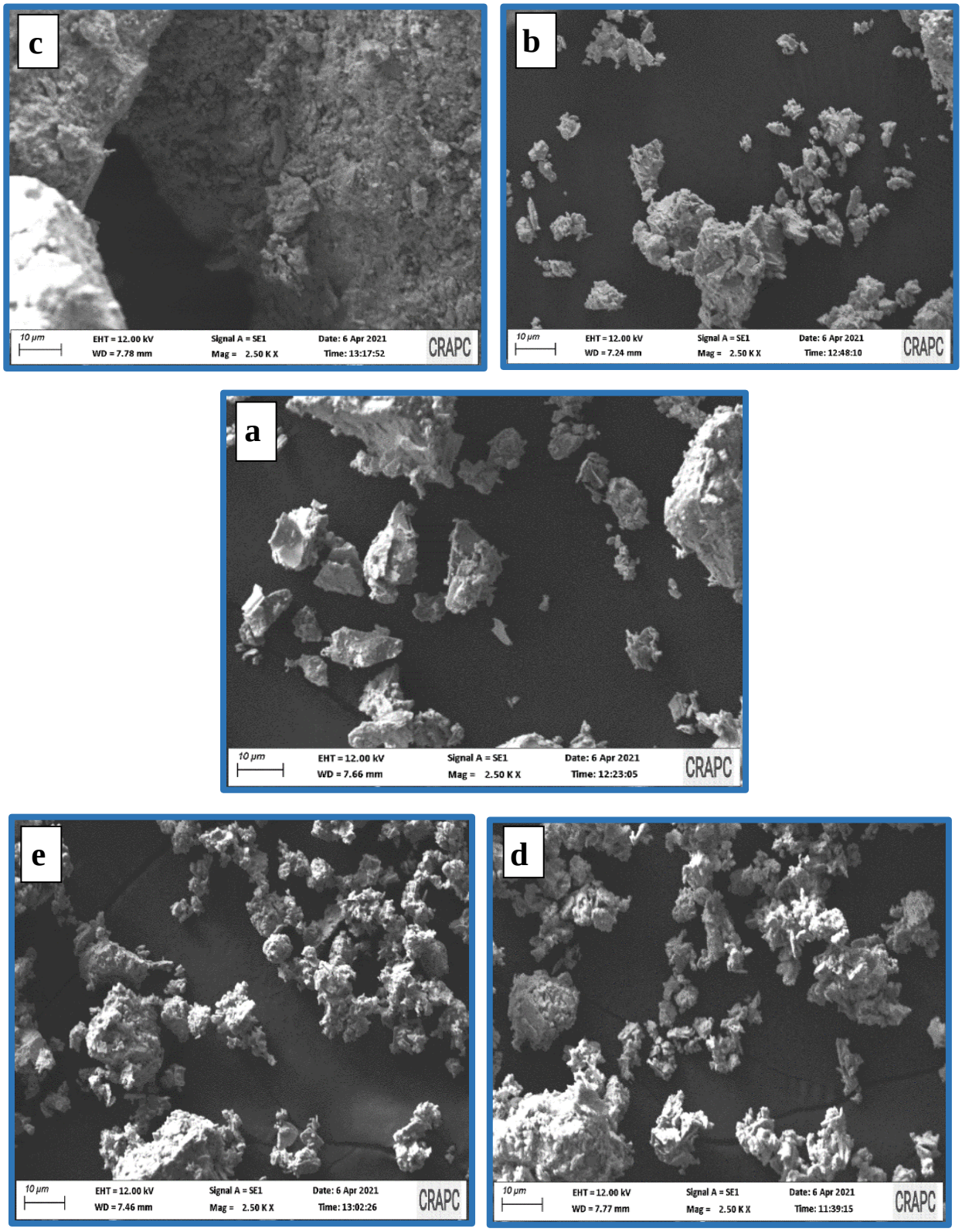
1-3-3-3 نتائج الكلسنة الثانية



الشكل(3-33): صور البنية المجهرية للعينات بعد مرحلة الكلسنة الثانية حيث:

(a) Sm00, (b) Sm005, (c) Sm010, (d) Sm015, (e) Sm020.

2-3-3-3 نتائج التلبيد



الشكل(3-34): صور البنية المجهرية للعينات بعد مرحلة التلبيد حيث:

(a) Sm00, (b) Sm005(c), Sm010, (d) Sm015, (e) Sm020.

نلاحظ من صور المجهر الإلكتروني الماسح الموضحة في الشكلين (3-33) و(3-34) أن حبيبات العينات خلال مرحلة التلبيد تزداد حجما مقارنة بحجمها بعد مرحلة الكلسنة وهذا يثبت أن خلال مرحلة التلبيد تنمو فيها الحبيبات نظرا لتحفيز ظاهرة إنتشار الذرات بزيادة درجة الحرارة وعليه فستقترب من بعضها البعض أكثر (التقليل من الفراغات والفجوات بينها) وستكون بذلك أكثر إرتباطا الذي من أسبابه هو التغير في درجة الإنصهار للعينة [18].

يلاحظ أيضا ظهور بعض المناطق الناصعة كأنها طبقة تغطي بعض الحبيبات العينات النهائية (بعد مرحلة التلبيد) والتي تظهر عادة في العينات التي يتم تطعيمها بعنصر السماريوم Sm الذي يتميز بتكوين طبقة خارجية على الحبيبات والتي يؤدي عادة إلى إنخفاض في قيمة درجة الحرارة الحرجة Tc كما في حالة الطور Bi-2212 [4].

قائمة المراجع

المراجع الأجنبية

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

[3] M. Arshad, A.H. Qureshi, K. Masud, N.K. Qasi," **Production of BSCCO bulk high Tc superconductors by sol-gel method and their characterization by FTIR and XRD techniques**",Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **89,** 595-600 ,2007.

[4] M. Mimouni, M. S. Mahboub, N. Mahamdioua, M.- F. Mosbah, G. Rihia, S. Zeroual, M. Ghougali, S. P. Altintas and A. Alhussein, "**Structural and magneto-electrical properties of $Bi_{2-x}Sm_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ high Tc superconductor prepared by Pechini method**", J. Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 33, 3321–3331, **2020**.

[5] Malvern Panalytical, High score Suite, Powder diffraction, V. 29, S13-S18, 2014.

[6] C. Sama, M. F. Mosbah, S. Attaf and N. Benbellat, **"The effect of Ba doping on Sr site on structural and superconducting properties of Bi2212 phase",** Physica B. 557,12 ,2019.

[7] Y.D. Tretyakov, E.A. Goodilin D.V. Peryshkov and D.M. Itkis, **"Structural and microstructural features of functional materials based on cuprates and manganites"**, Russ.Chem. Rev.73, 881,2004.

[8] X. Zhu, S. Feng,J. Zhang, G. Lu, K. Chen, K. Wu,Z. Gan, Mod. Phys.Lett. B, 3, 707, 1989.

[9] D. Pandey, A. Singh, R. Mahesh,V. Tiwari, **"The effect of semi-wet synthesis on the formation of the 2223 phase in $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ composition",**

Physica C: Superconductivity, 173, 476, 1991.

[10] W. Abdeen, S. Marahba, R. Awad, A. I. Abdou Alya, I. H. Ibrahim, M. Matar, **Electrical and mechanical properties of (Bi,Pb)-2223 substituted by holmium**, J. Adv. Ceramics vol. 5(1), 54–69, 2016.

[11] F. James, J.F.Shackelford and W. Alexander,"**Material science and engineering hand book**",3th edition,CRC press LLC,NewYork,USA, ,2001.

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

[13] A. Amira, F. Bouaicha, N. Boussouf and M.F. Mosbah, **"Substitution of Sr^{2+} by Eu^{3+} in Bi-2201 ceramics, effects on structure and physical properties**" Solid State Sciences,12, 699-705, 2010.

[14] M.O. Yilmazar,H. Aydin,M. Akdogan and C. Terzioglu,"**The effect of Sm→Ca substitution on mechanical properties of BSCCO superconductors**", chin.phy,45(2), P128 , 2007.

[15] N. Boussouf, M.F. Mosbah, F. Bouaicha and A. Amira," **Effect of Magnesium on the Bi-based (2212) superconductors"**, in Proc. International Conference on Electronics - Dubai,318, 2012.

[16]A.T. Ulgen, T. Turgay, C. Terzioglu, G. Yildirim and **"M. Oz Role of Bi/Tm substitution in Bi-2212 system on crystal structure Qualityy, pair wav function and polaronic states**", Journal of Alloys and Compounds, 764,755-766,2018.

[17] A. Speakman,"**Estimating crystallite size using XRD**", Center for Materials Science and Engineering, 2012.

[18]A. Amira, M.F. Mosbah, P. Molinié and A. Leblanc, "**The formation of Bi-2212 phase depending on synthesis conditions**", Solid State Sci, 7, 53,2005.

المواقع الإلكترونية

[2] http://www.lachimie.fr/analytique/infra-rouge/table- infra-rouge.php (10-05-2021)

الخاتمة العامة

يندرج عملنا المتواضع هذا في إطار محاولة المساهمة في تقديم معلومات جديدة في مجال تطعيم الطور Bi-2223 و كيفية تأثيره على بعض الخواص الفيزيائية وخاصة البنيوية منها. حيث تم خلال هذه الدراسة تقديم جزءا نظريا حول ظاهرة الناقلية الفائقة، بما في ذلك تاريخ إكتشافها، تعريفها، أنواعها، خصائصها وتطبيقاتها، بالإضافة إلى عرض صورة مبسطة لبنية لمركبات النظام BSCCO عامة الطور Bi-2223 خاصة و أثار التطعيم عليه. ثم تطرقنا إلى شرح لأهم الطرق التجريبية لتحضير المركب المدروس مع التركيز على طريقة محلول-هلام وخاصة فرعها المتمثل في طريقة بيشيني.

إهتممنا خلال العمل التجريبي بتحضير عينات للطور Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم (Sm) الذي يعتبر أحد العناصر الترابية النادرة وذلك في مواضع البزموث (Bi) بنسب تطعيم المجال x=0-0.20 وبخطورة قدرها 0.05 بإستعمال طريقة محلول هلام وبالتحديد طريقة بيشيني ثم تشخيصها بإستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، إنعراج الأشعة السينية، ثم بالمجهر الإلكتروني الماسح حيث تحصلنا على النتائج حسب كل تقنية مستعملة كما يلي:

- **مطيافية الأشعة تحت الحمراء**

تبين أن كل الروابط العضوية التي تظهر بعد عملية الإحتراق تختفي نهائيا بعد عملية التلبيد وهذا دليل على تنقية العينات من كل مركب عضوي.

- **التحليل بإستعمال الأشعة السينية**

دلت النتائج على أن الطور الغالب في جميع العينات هو الطور Bi-2223 مع وجود نسبة قليلة من الطور Bi-2201 الذي يصعب التخلص منه.

- القمم التي لها القرائن $(00l)$ هي الأقوى من ناحية الشدة وهذا دليل البنية الطبقية للمركب المدروس.

- الحصول على الطور المدروس بعملية تلبيد واحدة في وقت قصير وبطاقة ضعيفة مما يعني إقتصاد كبير في الطاقة.

- تغير في صيغة المركب الكيميائية من العينة غير المطعمة إلى العينات المطعمة وظهور تأثير تركيز الأوكسجين الذي سبب تغير في النظام البلوري للعينة الموافقة لنسبة التطعيم x=0.15.

- تغير قيمة ثابتي الشبكة $\boldsymbol{a}$ و$\boldsymbol{b}$ مع تغير نسبة التطعيم بسبب تغير في طول الرابطة Cu-O وكثافة الإلكترونات في المستويات $(00l)$.

- تغير النظام البلوري من المعيني القائم Orthorhombic إلى شبه رباعي Pseud-Tetragonal عند x=0.15 بسبب تغير في تركيز الأوكسجين في العينة.

- إنخفاض في قيمة ثابت الشبكة c مع زيادة نسبة التطعيم بالساماريوم وهذا راجع إلى أن نصف القطر الأيوني للساماريوم أقل من النصف القطر الأيوني للبزموث.

- التمكن من الحصول على عينات عالية النقاوة وذات حجم نانومتري إذ يتراوح متوسط حجمها ما بين 21nm إلى 5.3nm.

- **المجهر الإلكتروني الماسح**

- أظهرت الصور المأخوذة بأن الحبيبات يزيد حجمها بين مرحلة الكلسنة ومرحلة التلبيد بسبب إرتفاع درجة الحرارة التي تحفز إنتشار الذرات والتي تسهل عملية الإندماج الجزئي للحبيبات داخل العينات.

- ظهور طبقات ناصعة تغطي بعض الحبيبات والتي ترجع عادة إلى الساماريوم مكونة بذلك رابطة ضعيفة بين الحبيبات والتي من شأنها التأثير على قيمة درجة الحرارة الحرجة Tc.

الآفاق المستقبلية

إنطلاقا مما تم إنجازه في هذا العمل، نأمل مستقبلا بالقيام بأعمال أخرى تتم هذه الدراسة منها:

- القيام بتحليل EDX من أجل الكشف على نسبة تواجد كل ذرة من ذرات المركب المدروس.

- دراسة تطعيم نفس المركب في المجال بين 0 و0.05.

- دراسة تطعيم الطور Bi-2223 بعناصر ترابية نادرة أخرى.

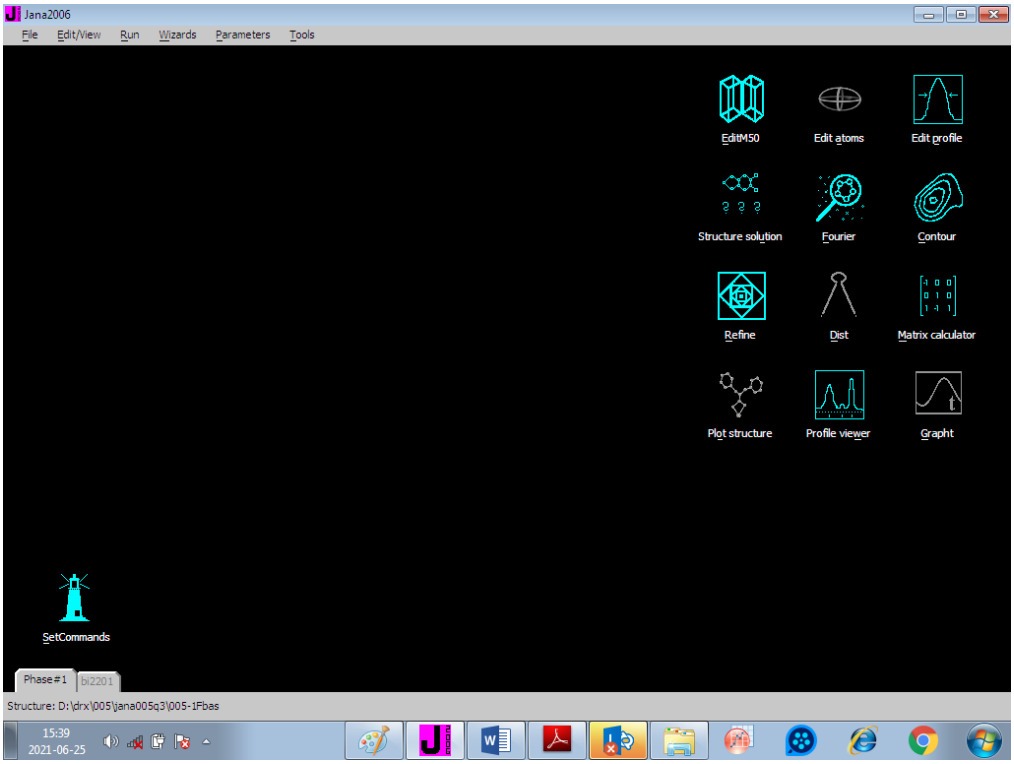
- القيام بالقياسات الكهربائية والمغناطيسية للعينات المدروسة وتحديد قيمة درجة الحرارة الحرجة (Tc) و غيرها للمركب المدروس.

الملاحق

الملحق 1

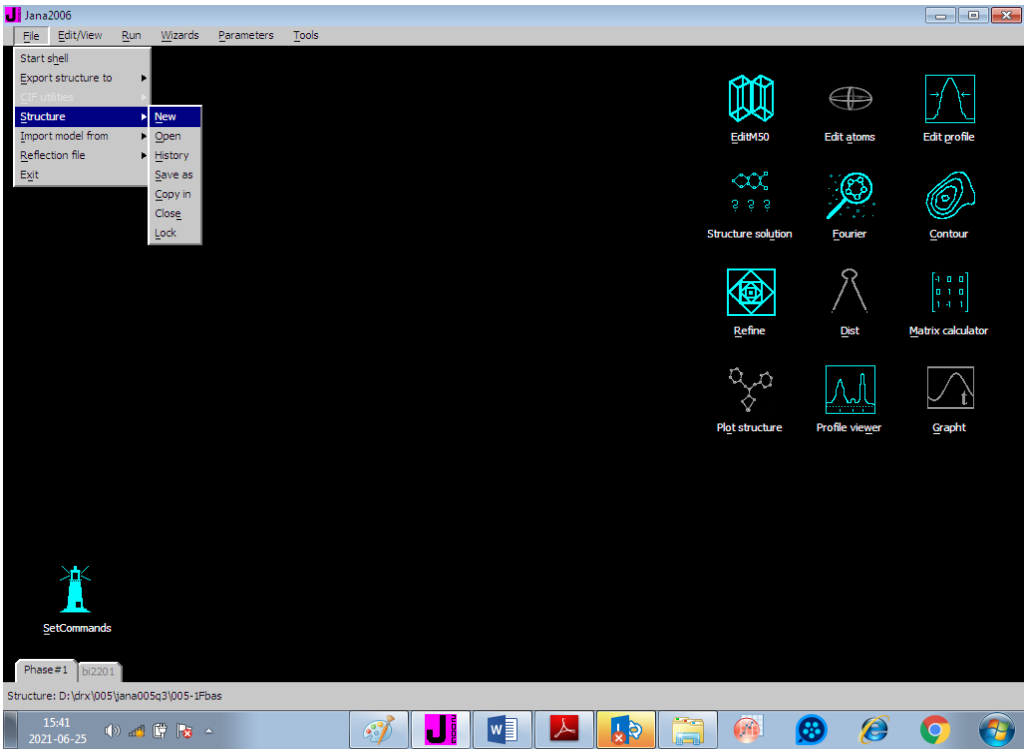
خطوات التحسين بواسطة jana2006

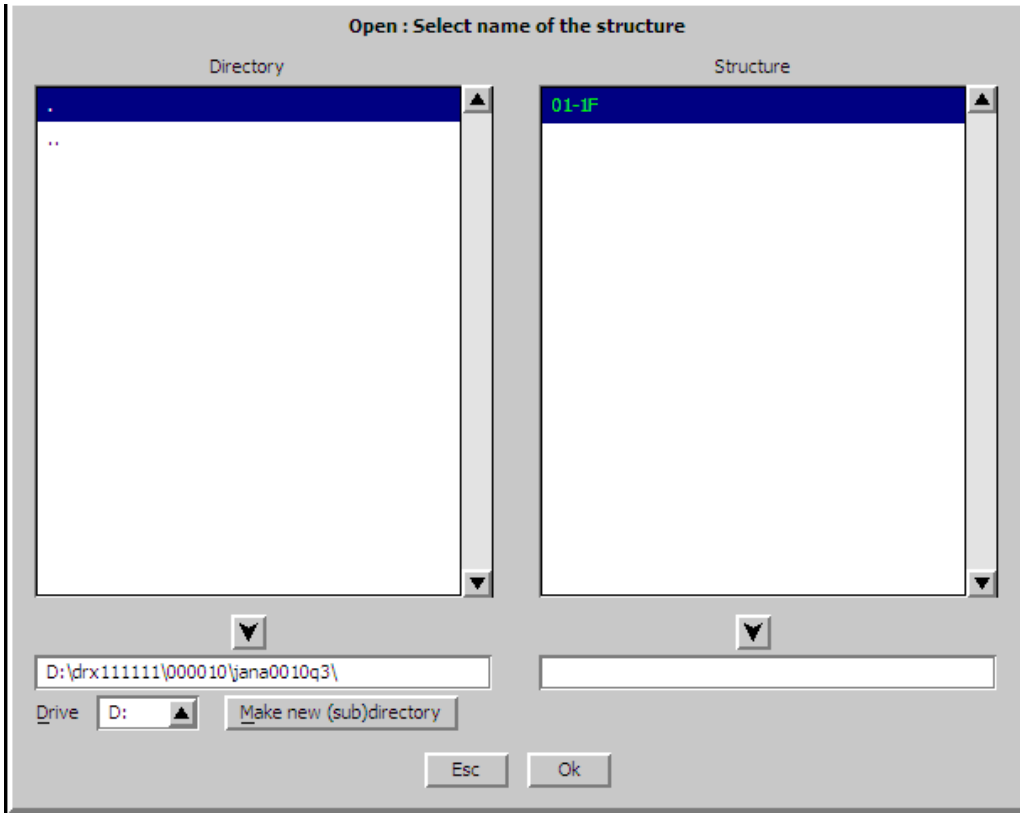
المرحلة 1:



الشكل (م-1): تنفيذ برنامج jana 2006.

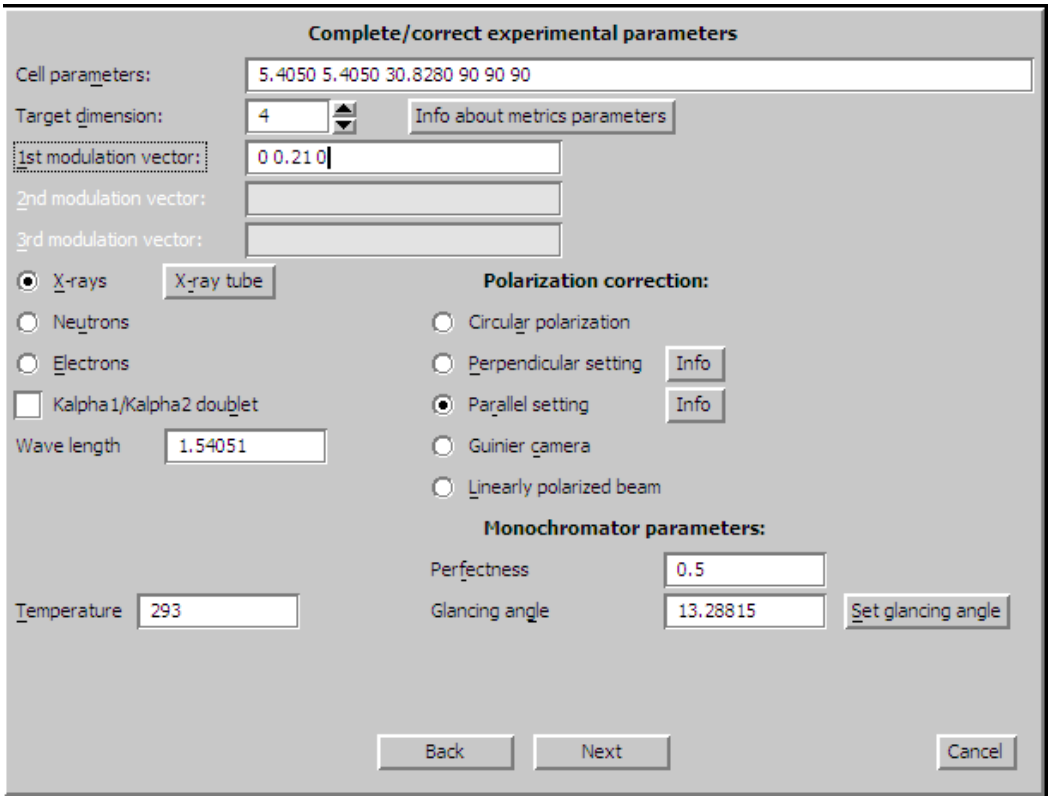
المرحلة 2:





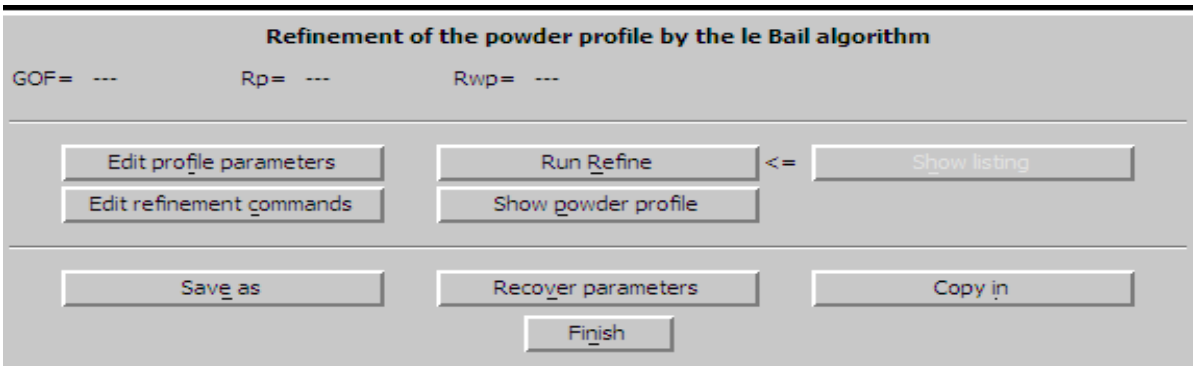
الشكل(م-2): فتح بنية جديدة وتحديد ملف لوضع البيانات.

المرحلة 3:



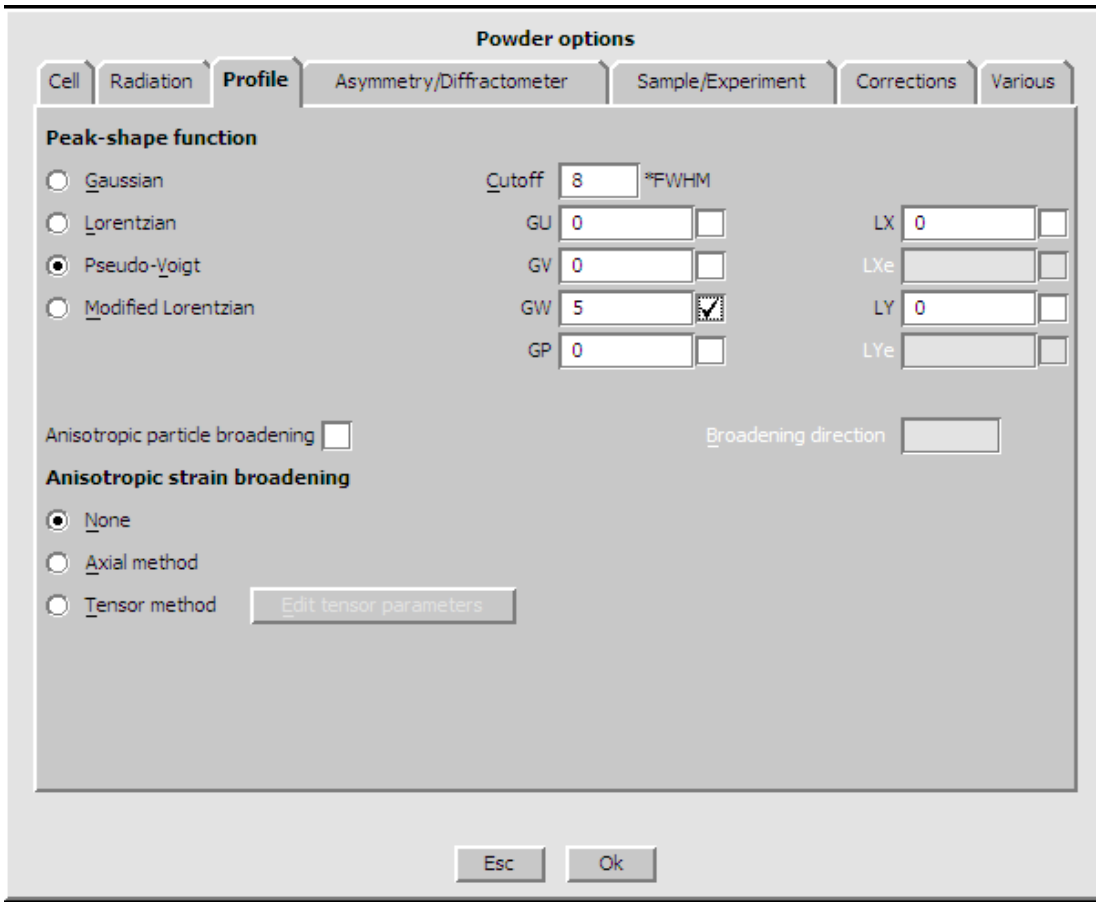
الشكل(م-3): إدخال الثوابت الأولية للخلية وشعاع التموج وطول الموجة الأشعة السينية.

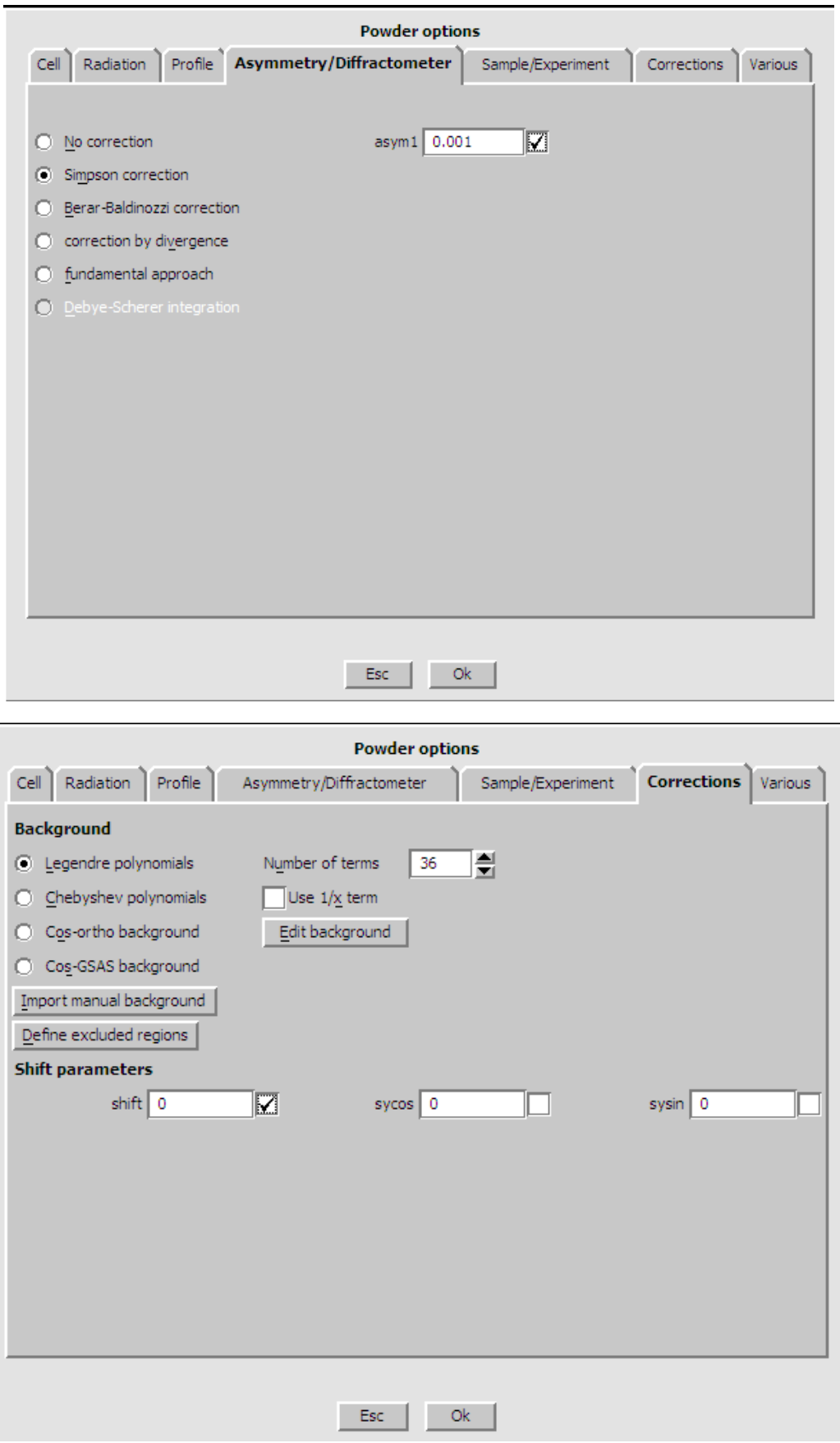
المرحلة 4:



الشكل(م-4): بدء التحسين بواسطة فتح المعالج Le Bail wizard.

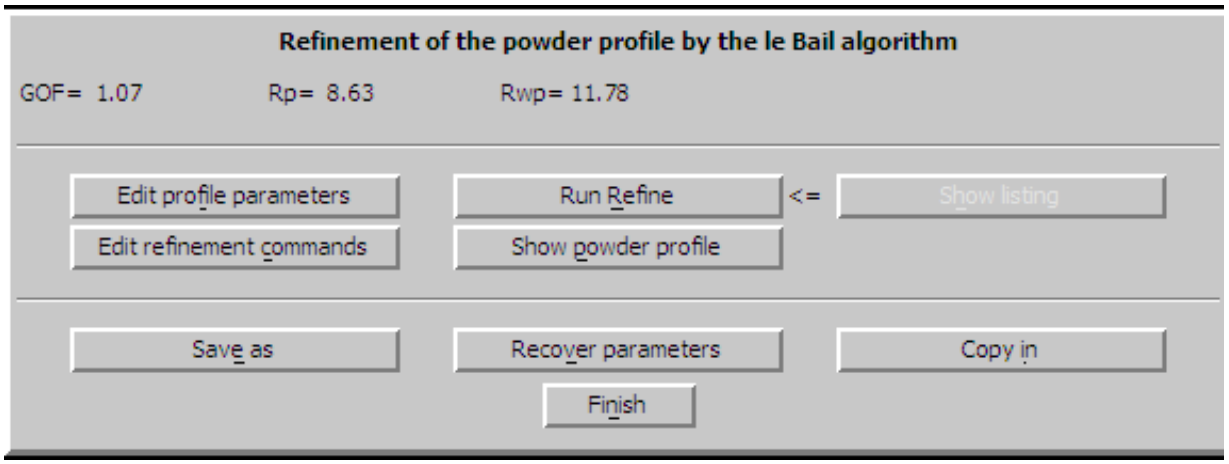
المرحلة 5:

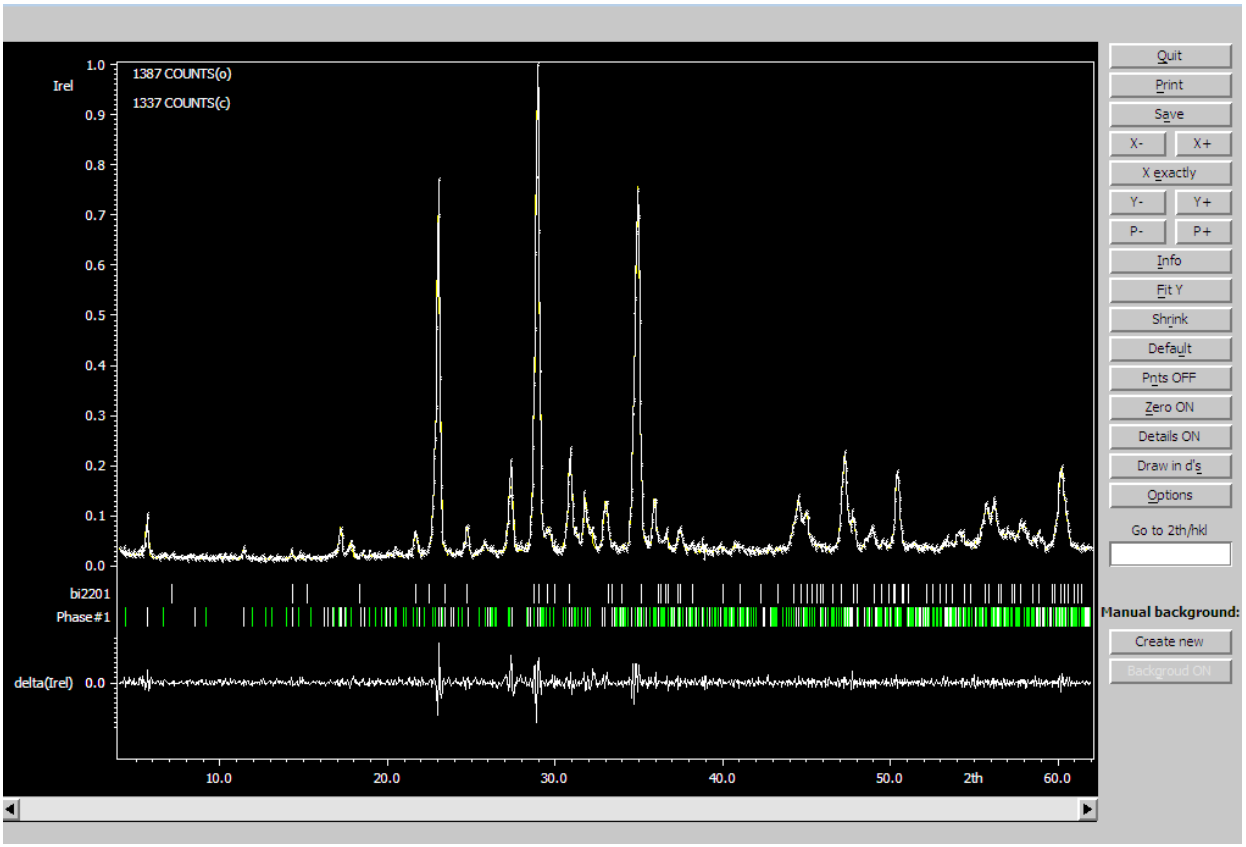




الشكل(م-5): إظهار ملف تعريف المسحوق وتعديل الإعدادات الملف الشخصي لتحسين المظهر إعتمادا على "تصحيح simpson مع asym1=0.001 والدالة Pseudo-voigt "

المرحلة 6:





الشكل(م-6): نتيجة التحسين وشكل النهائي للهيكل (مثال العينة Sm010).

الملحق2

بطاقة مرجعية للعينة غير المطعمة

Name and formula

Reference code:	1083-079-01
Compound name:	Bismuth Lead Strontium Calcium Copper Oxide
ICSD name:	Bismuth Lead Strontium Calcium Copper Oxide
Empirical formula:	$Bi_{1.6}Ca_2Cu_3O_{10}Pb_{0.4}Sr_2$
Chemical formula:	$)Bi_{8.}Pb_2(_{2.}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I4/mmm
Space group number:	139
a:(Ϙ)	3.8230
b (?):	3.8230
c (?):	37.0740
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	6.27
Volume of cell (10^6 pm^3):	541.85
Z:	2.00
RIR:	7.35

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic Superconducting Material
Quality:	Calculated (C(

Comments

ICSD collection code:	066051
Creation Date:	1970-01-01
Modification Date:	1970-01-01
ICSD Collection Code:	.066051Rietveld profile refinement applied
Temperature Factor:	ITF. Structure modification of BiSrCaCuO superconductors due to Pb-substitution. g e6 c a (I4/MMM). A2B2C2D3X10 .

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12*(1997) ،++
Structure: Zhu, X., Feng, S., Zhang, J., Lu, G., Chen, K ،.Wu, K., Gan, Z ،.*Mod. Phys. Lett. B*(1989) ،707 ،**3** ،

Peak list

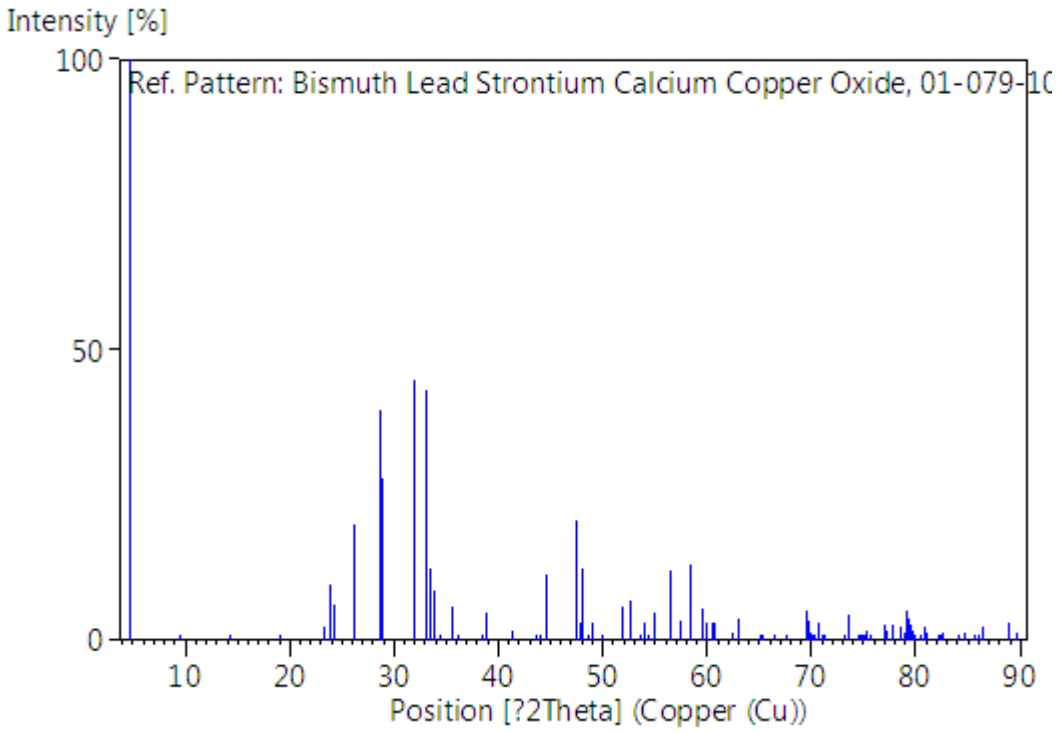
No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
100.0	4.763	18.53700	2	0	0	1
0.9	9.535	9.26850	4	0	0	2
0.1	14.323	6.17900	6	0	0	3
0.3	19.136	4.63425	8	0	0	4
2.5	23.373	3.80283	1	0	1	5
9.7	23.984	3.70740	10	0	0	6
6.1	24.352	3.65223	3	0	1	7
19.9	26.205	3.39794	5	0	1	8
39.7	28.777	3.09981	7	0	1	9
28.0	28.876	3.08950	12	0	0	10
44.7	31.911	2.80218	9	0	1	11
43.2	33.112	2.70327	0	1	1	12
12.2	33.472	2.67497	2	1	1	13
8.7	33.822	2.64814	14	0	0	14
0.7	34.534	2.59514	4	1	1	15
5.9	35.479	2.52817	11	0	1	16
0.5	36.242	2.47663	6	1	1	17
0.3	38.524	2.33504	8	1	1	18
4.7	38.834	2.31712	16	0	0	19
1.6	41.300	2.18427	10	1	1	20
0.6	43.570	2.07560	15	0	1	21
0.1	43.924	2.05967	18	0	0	22
11.4	44.498	2.03443	12	1	1	23
20.8	47.529	1.91150	0	0	2	24
2.9	47.797	1.90142	2	0	2	25
12.5	48.058	1.89171	14	1	1	26
0.3	48.594	1.87210	4	0	2	27
3.1	49.108	1.85370	20	0	0	28
0.1	49.900	1.82612	6	0	2	29
5.7	51.934	1.75928	16	1	1	30
6.8	52.619	1.73797	19	0	1	31
0.4	53.619	1.70788	1	1	2	32
3.0	53.923	1.69897	10	0	2	33
2.3	54.109	1.69357	3	1	2	34
0.2	54.401	1.68518	22	0	0	35
4.9	55.080	1.66598	5	1	2	36
11.9	56.516	1.62702	7	1	2	37
3.5	57.450	1.60278	21	0	1	38
13.0	58.394	1.57909	9	1	2	39
5.5	59.603	1.54990	14	0	2	40
3.1	59.822	1.54475	24	0	0	41
3.1	60.512	1.52879	20	1	1	42
3.2	60.689	1.52474	11	1	2	43
1.2	62.479	1.48529	23	0	1	44
3.6	62.988	1.47452	16	0	2	45
0.1	65.183	1.43007	22	1	1	46
0.7	65.396	1.42592	26	0	0	47
0.3	66.437	1.40608	15	1	2	48
0.1	67.717	1.38258	25	0	1	49
5.1	69.487	1.35163	0	2	2	50
3.3	69.698	1.34806	2	2	2	51
1.3	69.849	1.34551	17	1	2	52
1.1	70.106	1.34121	24	1	1	53
0.5	70.330	1.33749	4	2	2	54

3.0	70.740	1.33073	20	0	2	55
1.0	71.150	1.32407	28	0	0	56
0.5	71.377	1.32041	6	2	2	57
0.9	73.179	1.29228	27	0	1	58
4.3	73.601	1.28591	19	1	2	59
0.1	74.433	1.27358	1	0	3	60
0.9	74.688	1.26987	10	2	2	61
0.6	74.844	1.26761	3	0	3	62
0.2	75.089	1.26408	22	0	2	63
1.5	75.289	1.26122	26	1	1	64
1.0	75.662	1.25592	5	0	3	65
2.6	76.885	1.23897	7	0	3	66
1.5	77.118	1.23580	30	0	0	67
2.7	77.687	1.22817	21	1	2	68
2.4	78.505	1.21741	9	0	3	69
1.2	78.891	1.21242	29	0	1	70
5.2	79.162	1.20894	0	1	3	71
3.7	79.363	1.20638	2	1	3	72
2.8	79.561	1.20388	14	2	2	73
1.5	79.753	1.20146	24	0	2	74
0.5	79.967	1.19878	4	1	3	75
0.4	80.517	1.19198	11	0	3	76
2.5	80.752	1.18910	28	1	1	77
1.3	80.971	1.18644	6	1	3	78
1.0	82.110	1.17284	23	1	2	79
0.6	82.370	1.16979	8	1	3	80
1.4	82.565	1.16752	16	2	2	81
0.4	84.164	1.14937	10	1	3	82
1.2	84.747	1.14295	26	0	2	83
0.1	85.701	1.13265	15	0	3	84
0.1	85.947	1.13004	18	2	2	85
2.4	86.348	1.12581	12	1	3	86
3.1	88.922	1.09976	17	0	3	87
1.3	89.710	1.09214	20	2	2	88

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.00000	0.00000	0.28900	1.0000	1.0000	4e
2	O2	O	0.00000	0.00000	0.14540	1.0000	1.0000	4e
3	O3	O	0.00000	0.50000	0.09640	1.0000	1.0000	8g
4	O4	O	0.00000	0.50000	0.00000	1.0000	1.0000	4c
5	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.09760	0.5000	1.0000	4e
6	CU2	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	2a
7	CA1	Ca	0.00000	0.00000	0.45560	0.5000	1.0000	4e
8	SR1	Sr	0.00000	0.00000	0.35570	0.3000	1.0000	4e
9	PB1	Pb	0.00000	0.00000	0.21090	0.2000	0.2000	4e
10	BI1	Bi	0.04	0.8000	0.2000	0.21090	0.00000	0000e

Stick Pattern


Intensity [%]
100
50
0
Ref. Pattern: Bismuth Lead Strontium Calcium Copper Oxide, 01-079-1(
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Position [?2Theta] (Copper (Cu))

الملحق3

بطاقة مرجعية للعينات المطعمة

Name and formula

Reference code: 0450-042-00

Compound name: Calcium Copper Lead Strontium Bismuth Oxide
PDF index name: Calcium Copper Lead Strontium Bismuth Oxide

Chemical formula: $Ca_2Cu_3Pb_{0.4}Sr_2Bi_{1.6}O_x$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

a:(Ϛ) 5.4050
b (?): 5.4050
c (?): 30.8280
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 900.61

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Superconducting Material
Quality: Indexed (I(

Comments

Creation Date: 1970-01-01
Modification Date: 1970-01-01

References

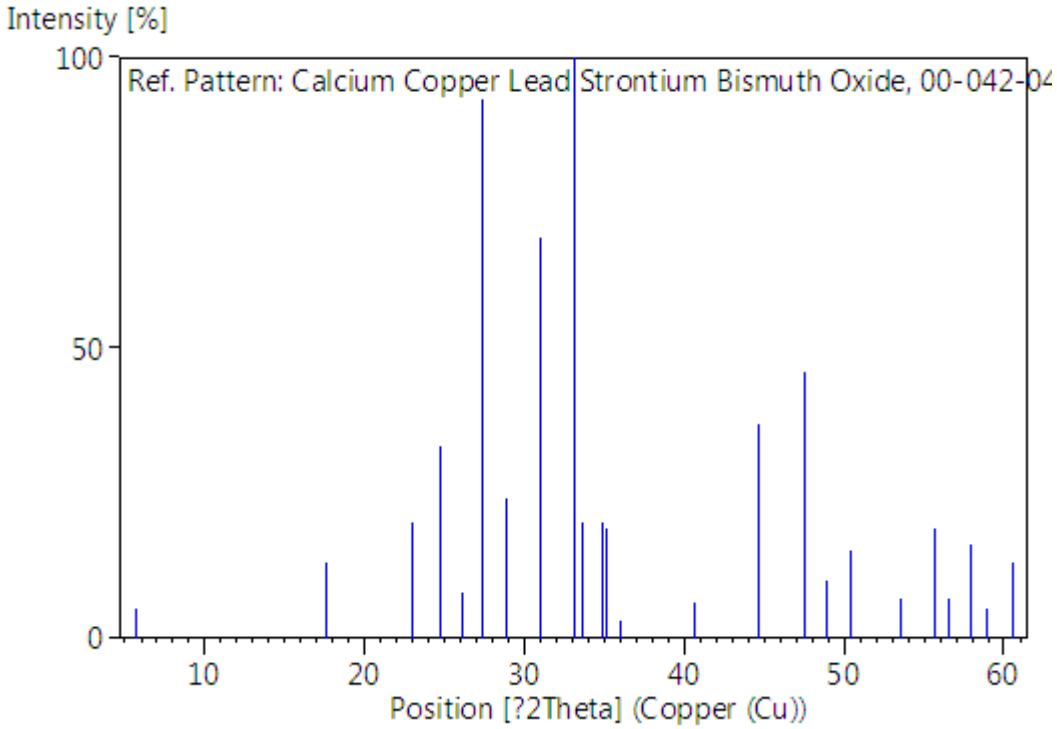
Primary reference: Pandey, D., Singh, A., Mahesh, R., Tiwari, V ،.*Physica C: Superconductivity*(1991) ،476 ،**173** ،

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
5.0	5.706	15.47730	2	0	0	1
13.0	17.556	5.04756	2	0	1	2
20.0	23.032	3.85845	8	0	0	3
33.0	24.800	3.58715	3	1	1	4
8.0	26.109	3.41021	7	0	1	5
93.0	27.403	3.25206	5	1	1	6

24.0	28.917	3.08517	10	0	0	7
69.0	30.955	2.88651	7	1	1	8
100.0	33.093	2.70473	0	0	2	9
20.0	33.583	2.66641	2	0	2	10
20.0	34.872	2.57075	12	0	0	11
19.0	35.167	2.54988	4	0	2	12
3.0	36.016	2.49167	11	0	1	13
6.0	40.692	2.21549	8	0	2	14
37.0	44.603	2.02986	10	0	2	15
46.0	47.531	1.91145	0	2	2	16
10.0	48.899	1.86110	4	2	2	17
15.0	50.403	1.80905	15	1	1	18
7.0	53.510	1.71111	8	2	2	19
19.0	55.638	1.65060	5	1	3	20
7.0	56.542	1.62633	8	0	3	21
16.0	57.846	1.59274	7	1	3	22
5.0	58.885	1.56709	16	0	2	23
13.0	60.478	1.52956	9	1	3	24

Stick Pattern



الملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مركب فائق الناقلية ذو الصيغة الكيميائية $Bi_{1.6-x}Sm_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (x=0;0.05;0.10;0.15;0.20) وبنسب تطعيم بإستخدام طريقة بيشيني والتي هي أحد فروع طريقة محلول-هلام ودراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية له. بينت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء أن كل الروابط العضوية تختفي بعد مرحلة التلبيد. أما تحسين نتائج إنعراج الأشعة السينية بينت أن الطور الغالب هو الطور Bi-2223 والتي تم الحصول عليها بعد مرحلة واحدة فقط من التلبيد، مع وجود نسبة ضئيلة للطور Bi-2201. تم أيضا تسجيل تغير في ثوابت الشبكة ***a*** و***b*** مع إنخفاض متواصل للثابت ***c*** مع زيادة نسبة السماريوم مما أدى إلى تغير النظام البلوري من المعيني القائم إلى شبه الرباعي عند النسبة x=0.15. بين الحساب التقديري لحجم الحبيبات أن العينات نانووية. من جهة أخرى فإن الصور المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح أوضحت أن للتلبيد تأثير واضح على زيادة حجم الحبيبات مع ظهور طبقات ناصعة ترجع عادة إلى السماريوم.

الكلمات المفتاحية: الطور Bi-2223، النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة العالية، التطعيم، طريقة بيشيني

Abstract

The aim of this study is to prepare a superconducting compound with the chemical formula $Bi_{1.6-x}Sm_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ with x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, using Pechini method, which is one of the Sol-Gel methods and study the effect of This dopping on their structural properties. The infrared spectroscopy results showed that all organic bonds disappear after the sintering. The X-ray diffraction refinement results, indicated that the predominant phase is the Bi-2223 phase obtained after a single step of sintering, with a small percentage of the Bi-2201 phase. We noted also a change in the lattice parameters ***a*** and ***b*** with a decrease in the ***c*** parameter with increasing of Samarium content, which led to the transformation of the crystal system from the orthorhombic to pseudo-tetragonal when x = 0.15. The estimated grain size showed that the samples were nanometric. On the other hand, the SEM photography showed that sintering has a clear effect on increasing of the grain size with the appearance of bright zones, usually due to Samarium.

Keywords: **Bi-2223 phase, high temperature superconductors, dopping, Pechini method**