

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد الطالبات:

إكرام حويذق- إيمان دحه - نادية الأطرش

الموضوع

تحضير ودراسة الخواص البنيوية لمركب
فائق الناقلية مطعم بأكسيد نانوي

نوقشت يوم 2024/06/23 أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-	أستاذ محاضر-ب-	ريحية غاني
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-	أستاذ تعليم عالي	محبوب محمد الصادق
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-	أستاذ محاضر-أ-	ميموني مراد

الموسم الجامعي: 2024/2023

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

رقم الترتيب :

رقم التسلسل:



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وَأخِرُ دَعْوَانَا أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

الحمد لله الذي جلَّ شأنه وعلا قدره وأصلي وأسلم

على من لا نبيَّ بعده سيدنا محمد ﷺ..

إلى أعز الناس ومثال التَّقاني والإخلاص...

والدينا الكرام غمرهم الله بالرحمة والغفران.

إلى من وهبنا الله نعمة وجودهم في حياتنا فجسدوا معنى

السند والعضد وكانوا رمز الوفاء والعطاء...

الإخوة والأخوات.

إلى رفقاء الدرب وأشقاء الروح...

أصدقائنا والزملاء.

إلى روح كل الطلبة الغزاويين الذين كان من المفترض أنهم في آخر هذه السنة على

منصات التخرج يرفعون قبعاتهم، إلا أن الله اصطفاهم بالشهادة فكان

استشهادهم ختماً لمذكراتهم وياله من ختم.

إلى كل من كان له فضل علينا بعد الله عز وجل.

إليكم جميعاً نهدي بحثنا المتواضع هذا.

إيمان & إكرام & نادية



شكر و عرفان

قال تعالى: ﴿لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾

فالشكر لله عز وجل أولا وأخرا على توفيقه لنا في إتمام هذه المذكرة فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته عز وجل.

ولأنه من لا يشكر الناس لا يشكره الله فنحن من هنا نتقدم بأخلص عبارات الشكر والامتنان الى المشرف الدكتور الفاضل " ميموني مراد " الذي لم يبخل علينا بنصائحه القيمة وتوجيهاته الصائبة وتنبيهاته الدقيقة، متمنيا له الشفاء العاجل ودوام الصحة.

وإلى الدكتور الفاضل " غاني ريحية " على دعمه ومساعدته لنا، طيلة فترة غياب مشرفنا بسبب وضعه الصحي، جزاه الله عنا كل خير.

كما نتقدم إلى اللجنة المناقشة التي قبلت مناقشة وتأمين هذه المذكرة من بينهم

الأستاذ محمد الصادق محبوب مناقشا، الدكتور غاني ريحية رئيسا

والدكتور مراد ميموني مؤطرا.

ويسعدنا أن نتقدم بجزيل الشكر للأستاذ الدكتور "رحومة فرحات"، والذي يتولى إدارة هذا المخبر على توفيره لنا كل الإمكانيات المادية والظروف الملائمة، الشكر أيضا موصول لكل طاقم المخبر وخاصة مهندس المخبر "القدة عثمان".

ويطيب لنا اعترافا بالجميل أن نتقدم بجزيل الشكر وخالص التحية والاحترام إلى الزميلة طالبة الدكتوراه

"رابحي شيماء"، الدكتورة " بن علي وردة" و الزميلة " سائغي دعاء " على كل ما قدمنا لنا من

مساعدة حيث كنّا لنا بعد الله نعم المعين ونعم الموجه.

وكذلك لا ننسى مهندسات مخبر الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة "كنزة" و "حفيفة" على قبولهم طلبنا من اجل تشخيص العينات.

يسعدنا أيضا بكل فخر واعتزاز أن نتقدم بالشكر الجزيل لأساتذتنا بقسم الفيزياء على

جهودهم العظيمة خلال مسيرتنا. وإلى كل من مد يد العون بقلب صادق.

إيمان & إكرام & نادية

فهرس المحتويات

I	الإهداء
II	كلمة شكر
III	فهرس المحتويات
IV	فهرس الأشكال
V	فهرس الجداول
VI	فهرس الرموز والمصطلحات
1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة

جدول المحتويات

6.....	1-I تمهيد
6.....	2-I الناقلية الفائقة
6.....	1-2-I لمحة تاريخية:
8.....	3-I ظاهرة الناقلية الفائقة:
8.....	1-3-I تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة:
8.....	2-3-I تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة:
9.....	3-3-I خصائص المواد فائقة الناقلية:
9.....	1-3-3-I الخاصية الكهربائية:
10.....	2-3-3-I الخاصية المغناطيسية:
12.....	4-3-I المقادير الحرجة:
12.....	1-4-3-I درجة الحرارة الحرجة T_c :
12.....	2-4-3-I المجال المغناطيسي الحرج H_c :
12.....	3-4-3-I كثافة التيار الحرجة J_c :
13.....	4-4-3-I السطح الحرج Sc :
13.....	4-I أنواع النواقل الفائقة:
13.....	1-4-I النوع الأول:
14.....	2-4-I النوع الثاني:
14.....	5-I المعاملات الأساسية للناقلية الفائقة:
14.....	1-5-I أزواج كوبر:
14.....	2-5-I عمق الاختراق λ :

15.....	3-5-I مسافة التوافق ع:
15.....	4-5-I كنزبرك لاندو K:
16.....	6-I نظرية BCS:
17.....	7-I تطبيقات الناقلية الفائقة:
17.....	1-7-I تطبيقات الخصائص الكهربائية:
17.....	1-1 7-I كابلات القدرة:
18.....	2-1-7-I الآلات الكهربائية:
18.....	3-1-7-I محددات التيار:
18.....	2-7-I تطبيقات الخصائص المغناطيسية:
18.....	1-2-7-I تطبيقات طبية:
19.....	2-2-7-I القطارات الفائقة:
20.....	3-2-7-I المغناطيس الفائق:
20.....	8-I مركبات النظام BSCCO:
22.....	1-8-I البنية البلورية للطور Bi-2223 :
23.....	2-8-I تموج البنية البلورية:
25.....	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: طرق التحضير وتشخيص العينات

30.....	1-II تمهيد:
30.....	2-II طرق تحضير العينات:
30.....	1-2-II طريقة تفاعل الحالة الصلبة:
31.....	2-2-II طريقة محلول الهلام (Sol-Gel):
32.....	1-2-2-II أنواع طريقة محلول-هلام:
33.....	2-2-2-II إيجابياتها:
33.....	3-2-2-II سلبياتها:
33.....	4-2-2-II طريقة بيتشيني المعدلة (Modified Pechini Method):
34.....	3-2-II الأكسيد النانوي المضاف:
34.....	1-3-2-II طريقة الكيمياء الخضراء لتحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs):
36.....	3-II طرق تشخيص العينات:
36.....	1-3-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء:
36.....	1-1-3-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:
37.....	2-3-II انعراج الأشعة السينية:
37.....	1-2-3-II الأشعة السينية:

38.....	2-2-3-II قانون براغ:
39.....	3-2-3-II حجم البليرات D:
39.....	4-2-3-II البعد d_{hkl} بين المستويات:
39.....	5-2-3-II تحديد ثوابت الشبكة:
39.....	3-II 6-2-3-II جهاز انعراج الأشعة السينية:
40.....	3-II 3- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):
41.....	3-II 4- مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX):
42.....	3-II 1-4-3-II مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX):
43.....	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج

47.....	1-III تمهيد:
47.....	2-III العمل التجريبي:
47.....	1-2-III تحضير العينات:
47.....	1-1-2-III مرحلة الوزن:
48.....	2-1-2-III مرحلة الانحلال:
49.....	3-1-2-III مرحلة التهليم والحرق:
49.....	4-1-2-III مرحلة الطحن:
50.....	5-1-2-III مرحلة الكلسنة:
52.....	6-1-2-III مرحلة التلييد:
53.....	3-III تحليل و مناقشة النتائج:
53.....	1-3-III نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):
56.....	2-3-III نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX):
56.....	1-2-3-III نتائج التحسين:
61.....	3-3-III نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):
62.....	4-3-III نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):
64.....	مراجع الفصل الثالث
67.....	الملاحق
68.....	الملخص

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول		
2	العالم الهولندي هايك كامرلينغ أونس	(1-I)
2	المقاومة الكهربائية للزئبق عند درجة حرارة منخفضة	(2-I)
4	التسلسل التاريخي لتطور درجة الحرارة الحرجة للمواد منذ اكتشافها	(3-I)
5	مرور الإلكترونات خلال شبكة بلورية	(4-I)
6	يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية (غير فائقة الناقلية) بالأزرق	(5-I)
7	سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة	(6-I)
9	العلاقة بين (T_c, I_c, H_c)	(7-I)
10	منحنى التمعنط للنواقل للنوع الأول والنوع الثاني	(8-I)
11	العلاقة بين عمق الاختراق ومسافة التوافق للنوعين الأول والثاني	(9-I)
12	انبعاث الفوتون (q) وامتصاصه بين الكتروني زوج كوبر والناقل الفائق	(10-I)
13	يوضح تشكيل أزواج كوبر واضطراب الشبكة عند حركتها	(11-I)
13	صورة لكابلات القدرة	(12-I)
14	محددات التيار	(13-I)
15	جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي	(14-I)
15	قطار مغناطيسي فائق	(15-I)
17	البنى البلورية لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	(16-I)
18	الخلية الأساسية للطور Bi-2223	(17-I)
الفصل الثاني		
27	مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل الصلب	(1-II)
30	مخطط يلخص خطوات تحضير العينات بطريقة Modified Pechini	(2-II)
31	الطرق التقليدية لتركيب جسيمات النانوية NP_s	(3-II)
32	مخطط يلخص خطوات استخلاص ($ZnO NP_s$)	(4-II)
33	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	(5-II)
34	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المستخدم	(6-II)
35	رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية	(7-II)
37	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	(8-II)
37	جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم	(9-II)
38	رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح	(10-II)
38	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المستخدم	(11-II)

الفصل الثالث

43	الأدوات المستخدمة في مرحلة الوزن	(1-III)
44	مرحلة الانحلال	(2-III)
45	مرحلة التهليم والحرق	(3-III)
45	مرحلة الطحن	(4-III)
46	الفرن المستعمل	(5-III)
46	مخطط يوضح عملية الكلسنة 1	(6-III)
47	أدوات تشكيل الأقراص	(7-III)
47	مخطط يوضح عملية الكلسنة 2	(8-III)
48	العينات بعد الكلسنة 2	(9-III)
48	مخطط يوضح عملية التلييد	(10-III)
49	تجميع لأطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الحرق	(11-III)
50	تجميع لأطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الكلسنة الأولى	(12-III)
51	تجميع لأطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية التلييد	(13-III)
52	مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية	(14-III)
53	مظهر التحسين للعيينة 23Z0	(15-III)
54	مظهر التحسين للعيينة 23Z1	(16-III)
54	مظهر التحسين للعيينة 23Z2	(17-III)
56	منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b بدلالة نسبة التطعيم x(ZnO)	(18-III)
56	منحنى تغيرات ثابتي الشبكة c بدلالة نسبة التطعيم x(ZnO)	(19-III)
57	صور الـ SEM للعينات النهائية	(20-III)
58	أقطار الحبيبات للعينات النهائية	(21-III)
59	نتائج تقنية EDX للعينات المحضرة (أ) 23Z0 (ب) 23Z1 (ج) 23Z2	(22-III)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
الفصل الأول		
7	يوضح المقارنة بين السلوك لناقل مغناطيسي مثالي وناقل فائق مثالي	(1-I)
18	بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$	(2-I)
19	إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2223	(3-I)
20	شعاع التموج لأطوار النظام $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$	(4-I)
الفصل الثاني		
28	تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة	(1-II)
الفصل الثالث		
44	تعريف بالعينات	(1-III)
55	ثوابت الشبكة المحسنة	(2-III)

فهرس الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

أحد وسائط الشبكة البلورية (\AA)	a
أحد أشعة الفضاء المعكوس	a*
الحقل المغناطيسي (Tesla)	b
أحد وسائط الشبكة البلورية (\AA)	b
أحد أشعة الفضاء المعكوس	b*
أحد وسائط الشبكة البلورية (\AA)	c
أحد أشعة الفضاء المعكوس	c*
الحيود عن الستيكوميترية	d
حجم الحبيبات (nm)	D
ثلاثي الأبعاد	3D
المسافة بين المستويات الشبكية (\AA)	d_{hkl}
طاقة الفجوة (ev)	Eg
المجال المغناطيسي (Tesla) ويمثل أيضا شعاع الموضع لشبكة المعكوسة	H
المجال المغناطيسي الحرج (Tesla)	Hc
التيار الحرج (A)	Ic
كثافة التيار الحرج (A/m^2)	Jc
التمغنت (A/m)	M
عامل شكل الانعراج [-]	Rp
عامل الوزن [-]	Rwp
شعاع التموج	q
درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$) أو (k)	T
Tc درجة الحرارة الحرجة (k)	Tc
درجة الحرارة الحرجة البديئية (k)	Tc^{onest}
الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة [\AA]	x
الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة [\AA]	y
الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة [\AA]	z

الحروف اليونانية

الزوايا بين محاور الشبكة البلورية ($^{\circ}$)	$\gamma \beta \alpha$
عرض الانتقال من الحالة العادية الى الحالة الفائقة (k)	ΔT
زاوية الانعراج ($^{\circ}$) وأيضا تمثل الزاوية بين الإشعاع الوارد والمستوي hkl	θ
طول الموجي للأشعة السينية (\AA)	λ
عمق الاختراق (m)	λl
المقاومة الكهربائية ($\Omega.m$)	ρ
قابلية المغنطة	χ

الوحدات

الأمبير	A
أنجستروم	\AA
درجة سيليسوس	$^{\circ}\text{C}$

غرام	g
متر	m
دقيقة	min
أوم	Ω
درجة كالفن	K
تسلا وحدة قياس المجال المغناطيسي	Tesla
طن	Tonnes
دورة/دقيقة	tr/min
فولط	V

الثوابت الفيزيائية

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

المؤشرات

قرائن ميلر	hkl
------------	-----

الاختصارات

النواقل الفائقة عالية الحرارة	HTS
النواقل الفائقة التقليدية	LTS
نظرية باردين وكوبر وشريفر	BCS
اختصار للمركب المدروس $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10}$	Bi-2223
النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O	BSCCO
معامل جودة التحسين	GOF
الرنين المغناطيسي	MRI
الرنين المغناطيسي النووي	NMR
مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية	LEVRES
مسحوق الأكاسيد داخل أنبوب	OPIT
انعراج الأشعة السينية	XRD
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
محلول - هلام	Sol-Gel
حمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي الأسيتيك (Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid)	EDTA

المقدمة العامة

المقدمة العامة

المقدمة العامة

من بين الخصائص التي تصنف على أساسها المواد هي قدرتها للنقل الكهربائي. فهناك العوازل (Insulators)، أنصاف النواقل (semiconductors)، النواقل (conductors) ولكن هناك نوع آخر وهو ما يعرف باسم النواقل الفائقة (Superconductors) [1].

إن ظاهرة الناقلية الفائقة مثيرة في جميع جوانبها ويعود الفضل في ذلك إلى سلوكها الكهربائي "صفرية المقاومة" وسلوكها المغناطيسي "الطرد التام للمجال المغناطيسي" الذي جعل منها مواد تستعمل في العديد من التطبيقات [1].

قبل عام 1911، كان الاعتقاد هو أن جميع المواد تصبح فائقة الناقلية للكهرباء فقط عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولكن في نفس السنة أثبت العالم الهولندي هيك كامرلينغ أونيس [2] بتجربته الشهيرة التي كان يقوم بها بالصدفة لقياس المقاومة الكهربائية للزئبق النقي، أن هذه الأخيرة تنهار بشكل فجائي وتؤول إلى الصفر تقريبا. ولذا أطلق عليها ظاهرة الناقلية الفائقة لأن النقل الكهربائي يصل إلى ما لانهاية عند هذه الدرجة. وقد كان هذا الاكتشاف مثيرا لاهتمام الكثير من العلماء من أجل إيجاد تفسير علمي له خاصة بعد اكتشاف أن هناك مواد تتمتع بخاصية النقل الفائق عند تبريدها إلى ما دون درجات حرارة معينة تسمى حرجة ويرمز لها بالرمز T_c . في عام 1933، اكتشف العالمان مايسنر و أوشسينفليد أن هذه المواد أيضا تطرد المجال المغناطيسي المطبق عليها وذلك عند تبريدها حتى درجة الحرارة الحرجة [3]. ومن الجدير بالذكر أن دراسة عمليات الاستبدال وطرائقها أو إضافة العناصر ممكن أن يعطينا أملا ويفتح لنا آفاقا أكثر في فهم الآليات التي تحدث عندها النواقل الفائقة في العناصر المركبات [4].

تم في هذا العمل تحضير ودراسة الخواص البنيوية لمركب فائق الناقلية للطور **Bi-2223** و مطعم بأكسيد نانوي تم إنتاجه بطريقة الكيمياء الخضراء انطلاقا من نوعين من التمر في منطقة الواحات، حيث أن الهدف تمثل في آفاق للتراكب بين منتجات الكيمياء الخضراء والمركبات فائقة الناقلية. ومن هذا المنطلق طرحت الإشكالية التالية:

ما مدى تأثير إضافة أكسيد نانوي على خصائص المركب فائق الناقلية **Bi-2223** البنيوية الذي تم تحضيره بطريقة بيتشيني المعدلة؟.

حيث تضمن هذا العمل ثلاث فصول رئيسية وهي:

الفصل الأول

عرضت فيه أهم العموميات والمفاهيم المتعلقة بالنواقل الفائقة، كتعريف ظاهرة الناقلية الفائقة، تاريخها، خصائصها، أنواع النواقل الفائقة وأهم نظرية فسرت هذه الظاهرة، بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها. من جانب آخر تم عرض لأهم ما يميز البنية البلورية للمركب فائق الناقلية قيد الدراسة.

الفصل الثاني

خصص هذا الفصل لعرض بعض الطرق المستعملة لتحضير المركب فائق الناقلية وكذلك شرح مبسط لطريقة الكيمياء الخضراء التي استعملت لتحضير الأكسيد النانوي، بالإضافة إلى مختلف التقنيات

التي استعملت خلال هذا العمل لتشخيص العينات التي تم تحضيرها (مطيافية الأشعة تحت الحمراء، انعراج الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح).

الفصل الثالث

تم خلاله عرض العمل التجريبي ومناقشة نتائجه؛ حيث تم تفصيل طريقة تحضير العينات التي اعتمدت والمتمثلة في طريقة بيتشيني المعدلة ومختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

و في الأخير، اختتم هذا العمل بخلاصة عامة.

مراجع المقدمة

المراجع العربية

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

[4] ح. صاحي حسين، "تحضير ودراسة تأثير إضافة كل من (In) و (La) على المركب فائق التوصيل $Bi_{2-x}In_xSr_2Ca_2Cu_{3-y}La_yO_{10+\delta}$ " ، أطروحة دكتورا ، جامعة بغداد ، العراق، 2017.

المراجع الاجنبية

[2] H. kamerlingh Onnes, Leiden comm, 119b, 124c 1911.

[3] W. Meissner et R. Ochsenfeld, "Ein neuer Effekt bei eintritt der Supraleitfähigkeit, Naturwissenschaften 2, P787-788, 1933.

الفصل الأول

عموميات حول

النواقل الفائقة

1-I تمهيد

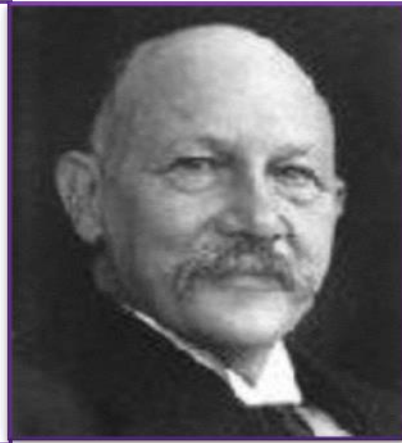
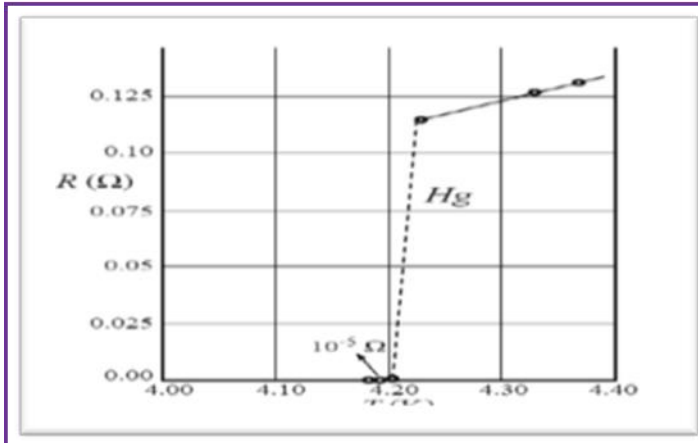
تعد المواد فائقة الناقلية من المواد الواعدة في التطبيقات الكهربائية والإلكترونية المتقدمة. حيث تتمتع هذه المواد بخاصيتين مهمتين: كهربائية (فقدان المقاومة الكهربائية) ومغناطيسية (طرد المجال المغناطيسي) ويستمر الأمر بما في ذلك مجال الطاقة المتجددة، حيث أنها تقلل بشكل كبير من فقدان الطاقة [1]. ولذلك يتناول هذا الفصل عموميات هذه الظاهرة وتفسيرها.

2-I الناقلية الفائقة

1-2-I لمحة تاريخية:

لقد كان وما زال لمفهوم فائقة الناقلية الأمل النافذ في التكنولوجيا والتقدم نحو استخدام الأساليب و الطرائق التي من شأنها أن تخفف من استهلاك المواد والطاقة.

لوحظت خاصية الناقلية الفائقة لأول مرة في الزئبق عام 1911م من قبل العالم الفيزيائي الهولندي (هايك كمارلينغ أونس (H. K. onnes) (الشكل-1) [2]. الذي لاحظ أن مقاومة أنبوب الزئبق المجمد انخفضت فجأة إلى الصفر عند تبريدها إلى درجة تحول غاز الهليوم السائل (4.2K) كما يبينه الشكل (2-I) [3]. ويعود الفضل لأونس أيضا في إدراك أن المادة في حالة الناقل الفائق يمكن إعادتها إلى حالتها العادية (غير فائقة الناقلية) من خلال تعرضها لمجال مغناطيسي قوي ذي قيمة حرجة معينة أو تمرير تيار كبير عبره. الأمر الذي حصل من خلاله أونس على جائزة نوبل في الفيزياء لعام 1913م.



الشكل (1-2-I): المقاومة الكهربائية للزئبق عند درجة حرارة منخفضة [3]

الشكل (1-I): العالم الهولندي هايك كمارلينغ أونس [2]

في عام 1933 م حدثت نقلة كبرى بعدما قام الباحثان الألمانيان فالتر مايسنر (M. Walther) وروبرت أوخسينفيلد (R. Ochsenfeld) باكتشاف أن المواد فائقة الناقلية تقوم بصد أي مجال مغناطيسي مطبق عليها [4] بسبب التيارات المستحثة ، وهذا ما عرف بتأثير مايسنر الذي يظهر بالتناظر بين المغناطيس والمجال المغناطيسي الناشئ عن تيار الناقل الفائق مما يؤدي إلى رفع وتعليق المغناطيس في الهواء في درجات حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة [5].

قدم كل من كاسي مير و كورتر (Casimir and Gorter) (GC) في عام 1934 [6]، نموذج المائعين (Tow-Fluid Model) والذي يفسر ظاهرة الناقل الفائق، اذ يفترض أن المائع الإلكتروني في

المادة الفائقة الناقالية من الممكن أن تصف كمجموعة من (مائع طبيعي ومائع فائق الناقالية). حيث أن الخواص للمكونات الطبيعية مشابهة للخواص في النظام الإلكتروني للمعادن الطبيعية. اما المكونات فائقة الناقالية فتكون مسؤولة عن سلوك الناقل الفائق.

تم اكتشاف النظرية الظاهرية الأولى للناقالية الفائقة في عام 1935م من قبل (Heinz London)

و (Fritz London)، التي تدعى نظرية لندن (London theory). تشرح معادلات لندن تأثير مايسنر وتتنبأ بمدى اختراق المجال المغناطيسي الخارجي الثابت إلى موصل فائق [7].

وفي عام 1957 م وضع الفيزيائيين الأمريكيين الثلاثة جون باردين (J. Bardeen) وليون كوبر

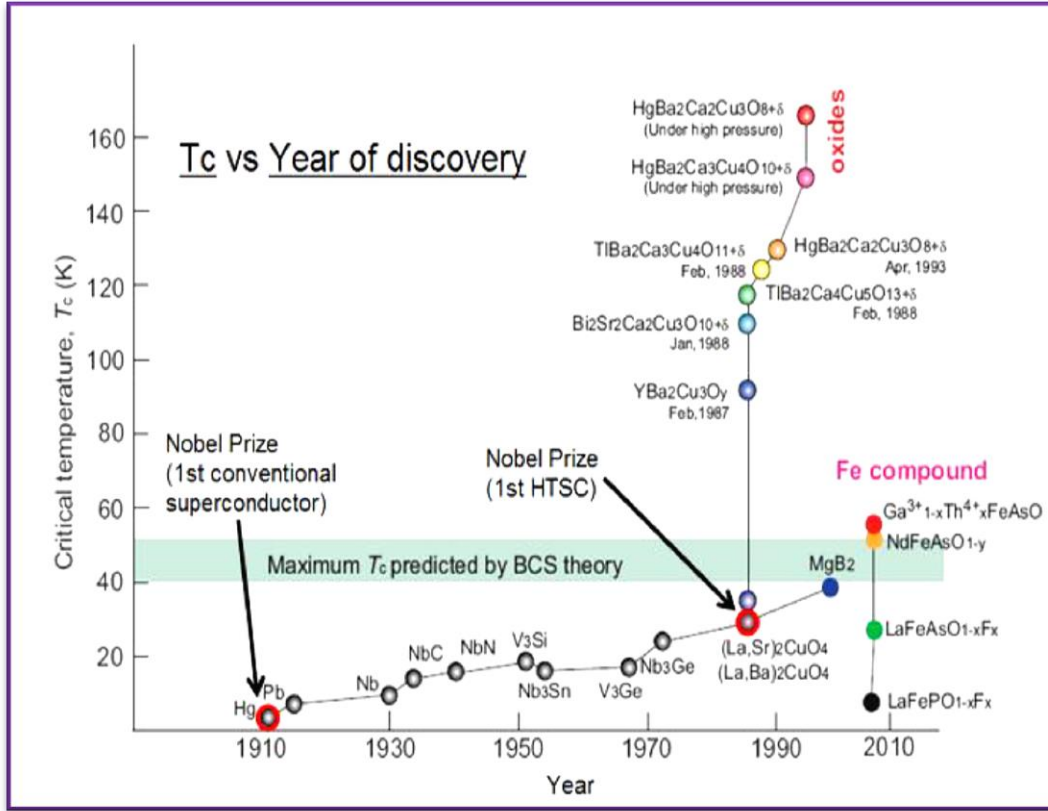
(L.N. Cooper) و جون شريفير (J.R. Schrieffer) تفسيراً للناقالية الفائقة، عُرف باسمهم أو اختصاراً (نظرية BCS) وقد نالوا عنها جائزة نوبل في الفيزياء عام 1972م [8].

توقع جوزيفسون (Josephson) في عام 1962 [9]، أنه في حالة وضع مادتين فائقتي الناقالية بجانب بعضهما البعض بينهما طبقة عازلة رقيقة، فسيتدفق تيار في غياب اي جهد مطبق. ثم يمكن لأزواج الإلكترونات عبور التقاطع من ناقل واحد فائق إلى الآخر دون الفصل و هذا ما يعرف باسم تأثير جوزيفسون (Josephson effect). هذه الميزة لها أهمية كبيرة في مجال الإلكترونيات والصناعات الحاسوبية [10].

في أوائل أربعينات القرن الماضي تم اكتشاف مركب النيوبيوم (Nb) الذي وصلت درجته الحرجة إلى حوالي (15 K)، وبعدها استمرت الأبحاث مدة ثلاثين عاماً وصولاً لعام 1973 م حيث تم إضافة مركب جديد من سبيكة الجرمانيوم والنيوبيوم (Nb₃Ge) ذو درجة حرارة حرجة تصل إلى (23 K)، تلاه قفزة كبيرة في سجل المواد فائقة الناقالية، وفي عام 1986 م 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 LaBa₂Cu₃O₇ درجته الحرجة وصلت إلى (30 K) ، والذي أمكنهما الحصول على جائزة نوبل [11].

سرعان ما طورت هذه الفكرة اذ من الممكن رفع درجة الحرارة بشكل أكبر عن طريق استبدال المواد المختلفة. إن اكتشاف الناقالية الفائقة بالقرب من (92 K) في عينة الطور المختلط المحتوية على الإيتريوم والباريوم والنحاس والأوكسجين كانت من قبل مجموعة تشو (Chu's group) [12].

يمكن الآن الحصول على التحولات فائقة الناقالية باستعمال سائل غير مكلف مثل النتروجين السائل بدرجة غليان (77 k). وقد أدى اكتشاف هذه المواد الجديدة إلى توليد فئة جديدة تماماً من النواقل الفائقة، وقد تم تطوير العديد من أشكال نظام الأكاسيد مع بلوغ درجات الحرارة الحرجة (164 k) [13] التي تم الحصول عليها (تحت الضغط) للمركب القائم على الزئبق. ويبين الشكل (3-I) التسلسل التاريخي لتطور درجة الحرارة الحرجة للمواد منذ اكتشافها.



الشكل (3-1): التسلسل التاريخي لتطور درجة الحرارة الحرجة للمواد منذ اكتشافها [14].

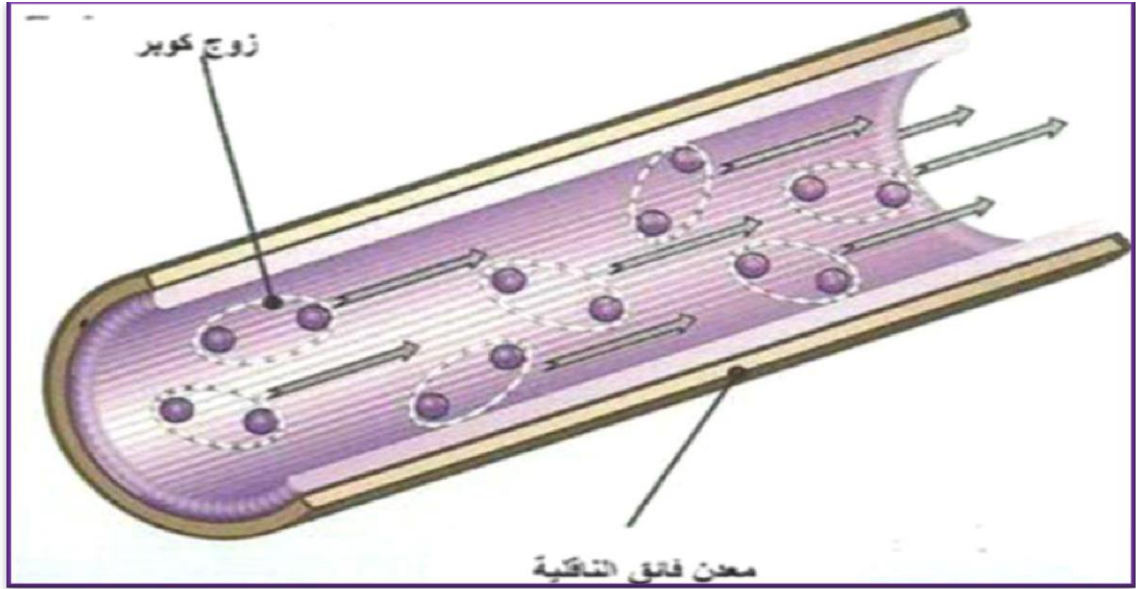
I-3 ظاهرة الناقلية الفائقة:

I-3-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة:

الناقلية الفائقة هي قدرة المعدن على نقل التيار الكهربائي دون ضياع للطاقة، ويمكن أن يكون لها تطبيقات مذهلة [15]. وهي 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 [16]، وتحدث هذه الظاهرة في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً تقترب من الصفر المطلق والتي تدعى بدرجة الحرارة الحرجة T_c [2]، وتتصف هذه المواد أيضاً بطردها للمجال المغناطيسي الخارجي عن طريق توليد مجال مغناطيسي ذاتي عند الوصول إلى أقل من قيمة محددة تسمى المجال المغناطيسي الحرج H_c [4]. ظاهرة الناقلية الفائقة ظاهرة تفسرها ميكانيكا الكم، ولا يمكن فهمها على أساس أنها تجسيد لظاهرة الناقلية المثالية ضمن إطار الميكانيكا الكلاسيكي [17].

I-3-2 تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة:

تشير المقاومة الكهربائية إلى تغير اتجاه حركة الإلكترونات الحرة بعد التصادم مع الشبكة أو عيوب الشبكة. أما في حالة الناقلية الفائقة، فإن المقاومة الكهربائية يمكن تفسيرها عن طريق تفاعلات معقدة بين الذرات والإلكترونات الحرة تؤدي إلى ظهور أزواج كوبر المرتبطة. تشكل هذه الأزواج يقلل من طاقة الإلكترونات. عندما تمر الإلكترونات عبر الشبكة البلورية، يتسبب هذا الاضطراب في إنتاج فوتون يتم امتصاصه بواسطة إلكترون آخر [18].



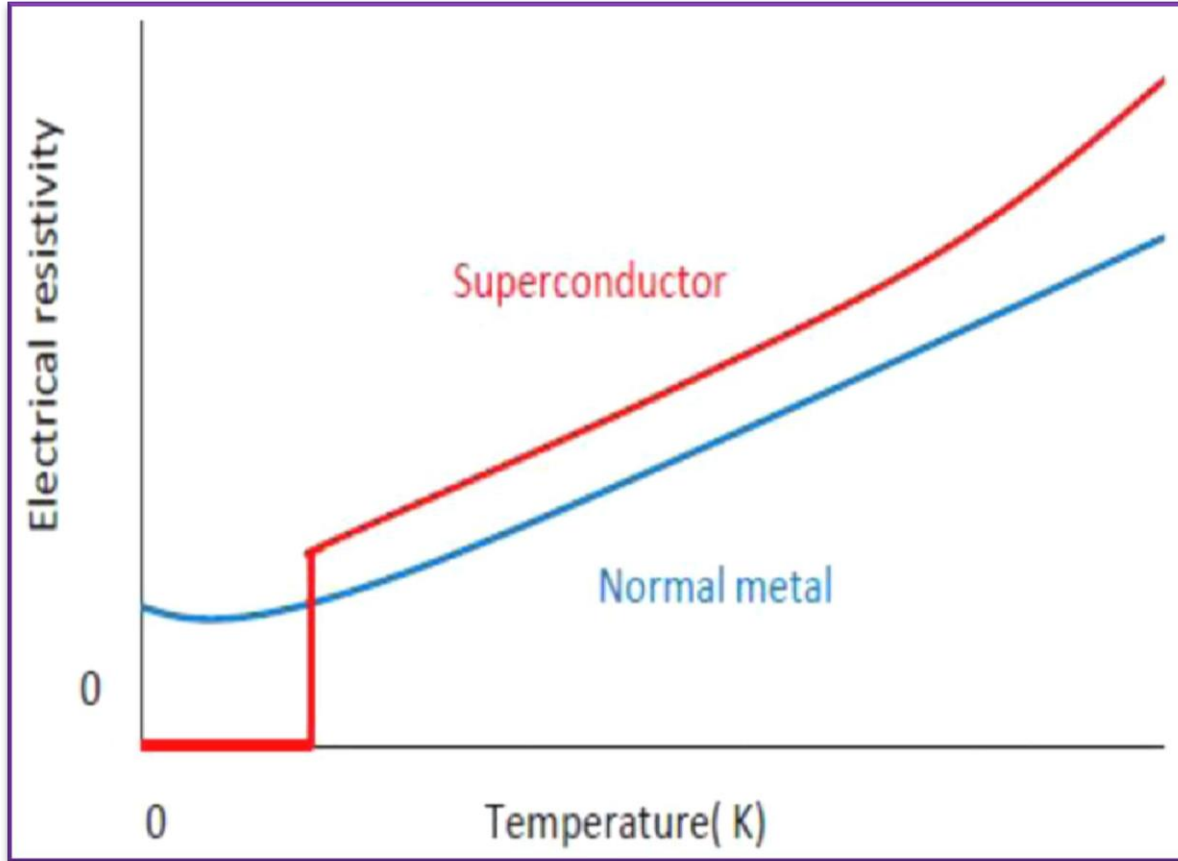
الشكل (4-I): مرور الإلكترونات خلال شبكة بلورية [19].

كما يرتبط تفسير هذه ظاهرة ارتباطا وثيقا بالخصائص الكمية للمادة. ففي حين أن الإلكترونات هي فرميونات فستتصرف هذه الأزواج من الإلكترونات مثل البوزونات ذات سبين معدوم وستكون مكثفة في نفس الحالة الكمية، وتكون على شكل مائع من أزواج كوبر [15]. يمكن فهم انعدام المقاومة على أنه ناتج من اندفاع الكلي لأزواج الإلكترونات يبقى محفوظا ومن ثم لا يتأثر الزوج بالتصادمات. يحدد اندفاع زوج الإلكترونات التيار المار في الجسم، وعندما تتجاوز هذه الكثافة قيمة محددة تدعى كثافة التيار الحرج ينفصل زوج الإلكترونات ويعود الجسم الى حالته الطبيعية [18].

I-3-3 خصائص المواد فائقة الناقلية:

I-3-3-1 الخاصية الكهربائية:

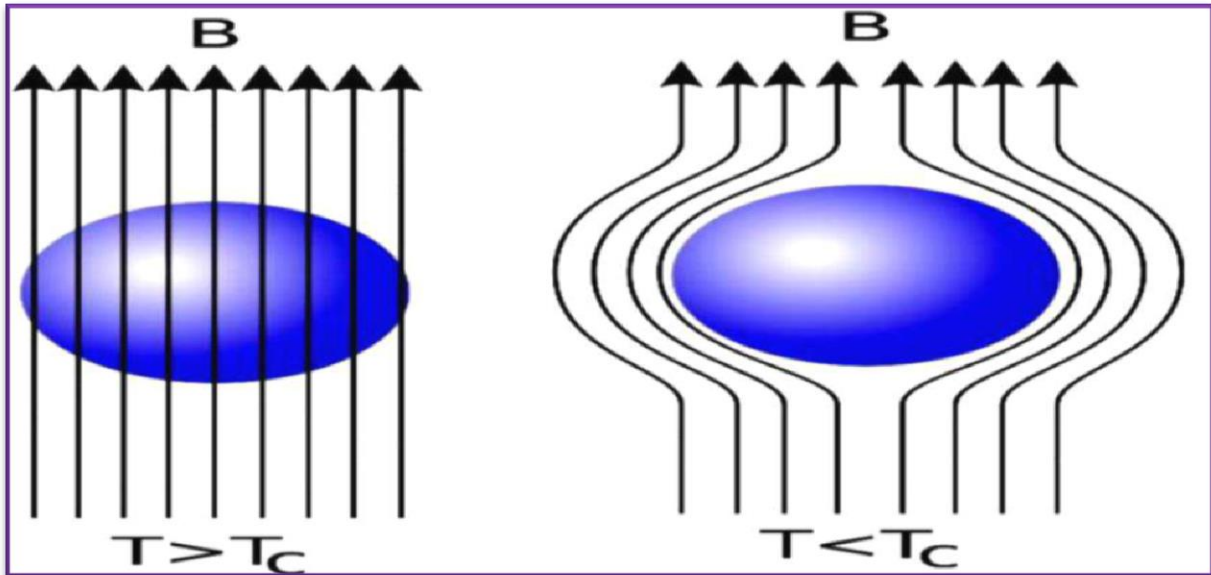
إن مقاومة التيار في جميع المواد العادية هي السبب في فقدان الكثير من الطاقة والتي هي السبب أيضا في تلف الكثير من الأجهزة وارتفاع درجة حرارتها، أما في المواد فائقة الناقلية فمقاومتها للتيار الكهربائي تصل تقريبا إلى الصفر ($10^{-25} \Omega m$) وهذا يحدث عند درجة حرارة T_c حيث يتم الانتقال السريع والمفاجئ من الحالة العادية إلى حالة الناقلية الفائقة و يوافقها انتقال في الطور [20]. كما هو موضح في الشكل (5-I).



الشكل (5-1): يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية (غير فائقة الناقلية) بالأزرق [21].

I-3-3-2 الخاصية المغناطيسية:

يظهر تأثير ظاهرة المغنطة عندما تتحول المادة من الحالة العادية إلى الحالة الناقلية الفائقة فتكون عندها المادة حساسة جدا للمجال المغناطيسي [22]، 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. ويعود هذا السلوك إلى تكون تيارات سطحية رافضة للمجال المغناطيسي تجعله لا يخترق المادة فائقة الناقلية، هذه التيارات تنشئ أثناء الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية بسبب التغيرات المفاجئة للروابط الذرية والجزئية للمادة [23].



(ب)

(أ)

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

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

الجدول (1-1): يوضح المقارنة بين السلوك لناقل مغناطيسي مثالي وناقل فائق مثالي [24].

		التبريد ونزع المجال المغناطيسي		
		$T = 300 \text{ K}$ $B_e \neq 0 \text{ T}$	$T < T_c$ $B_e \neq 0 \text{ T}$	$T < T_c$ $B_e = 0 \text{ T}$
ناقل مثالي ($\rho = 0$)				
ناقل فائق الناقلة مثالي ($\rho = 0, \chi = -1$)				

4-3-I المقادير الحرجة:

هناك أربعة معايير أساسية تحكم وتوثر على حالة فائقة الناقلية:

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

1-4-3-I درجة الحرارة الحرجة T_c :

تتميز ظاهرة الناقلية الفائقة في اختفاء المقاومة الكهربائية للعيننة عند تبريدها إلى درجة حرارة معينة. فوق درجة الحرارة هذه تكون المقاومة صغيرة ، ولكنها محدودة ، في حين أن المقاومة تحت هذه النقطة هي في الأساس صفر. تسمى درجة الحرارة التي يحدث فيها الانتقال "درجة الحرارة الحرجة" " Critical Temperature" ويشار إليها [25] T_c . في هذه الدرجة يفترض أن العينات تمر بمرحلة انتقال من الحالة الطبيعية إلى حالة الناقل الفائق ، تختلف درجة الحرارة الحرجة من مادة إلى أخرى، وينبغي الإشارة إلى أن T_c للمواد فائقة الناقلية تقل مع زيادة كثافة التيار المطبق، إذ تفقد جميع المواد فائقة الناقلية هذه الميزة من خلال استعمال خاصية تيار حرج معين لتلك المادة[26].

2-4-3-I المجال المغناطيسي الحرج H_c :

إن تدفق التيار الناقل الفائق لا ينتج عنه حرارة، لذلك فإنه من المغري جدا استعمالها للحصول على مجالات مغناطيسية قوية. ومع ذلك، فإن المواد فائقة الناقلية لا يمكنها إنشاء مجالات أقوى من المجال المغناطيسي الحرج. لذلك تم اكتشاف أن حالة الناقلية الفائقة سيتم تدميرها بواسطة مجال مغناطيسي عندما تصبح كثافة التدفق أكبر من المجال المغناطيسي الحرج [27].

$$H_c = H_0 [1 - (T/T_c)^2] \dots \dots \dots (1-I)$$

حيث يمثل H_0 هي قيمة المجال الحرج عند $T(0 \text{ k})$ أي هي درجة حرارة أقل من T_c ، ويمكن ملاحظة أن المادة في حالتها الطبيعية تكون فوق المنحنى وفائقة الناقلية أسفل المنحنى. يتم تعريف H_0 على أنه المجال المغناطيسي الذي يدمر الناقلية الفائقة عند درجة حرارة الصفر المطلق. قيمة H_c تؤول إلى الصفر عند $T_c = T$ وتعتمد على المادة ودرجة الحرارة، لكن درجة الحرارة T_c تقل كلما زاد المجال المغناطيسي الحرج H_c [26].

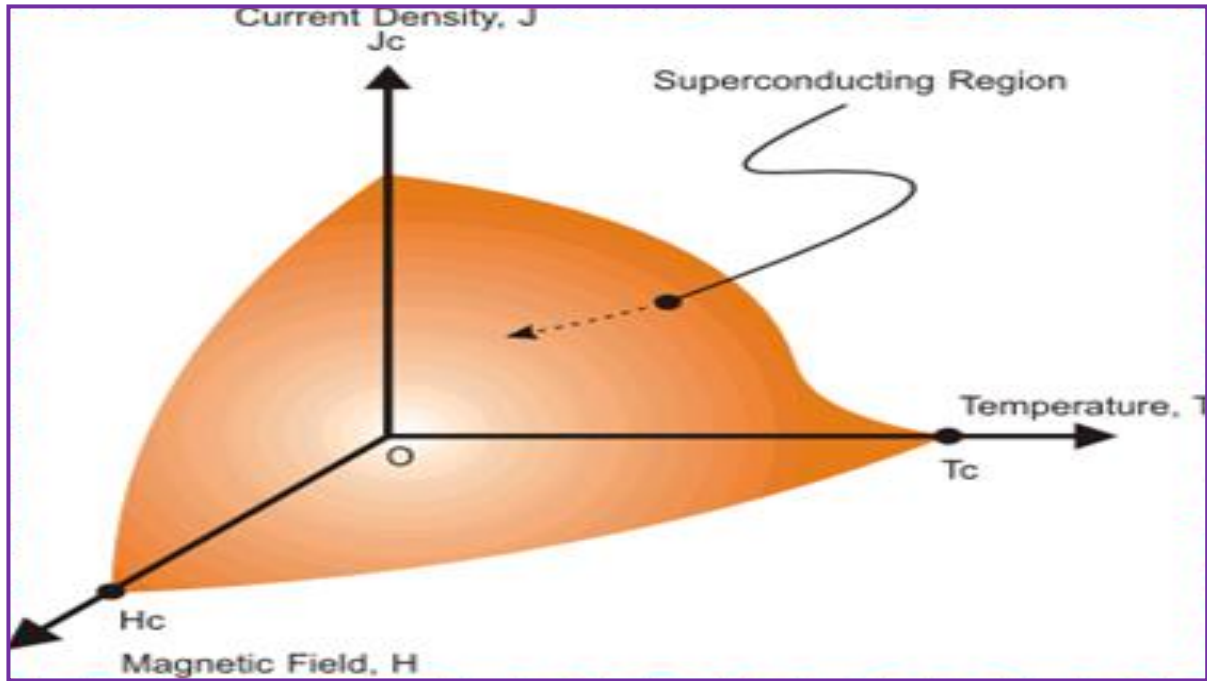
3-4-3-I كثافة التيار الحرجة J_c :

يسمى الحد الأقصى للتيار الذي يمكن تمريره في عينة دون تدمير حالة الناقلية الفائقة بكثافة التيار الحرج (I_c) [28]. تختفي خصائص فائقة الناقلية للمواد فائقة الناقلية عند مرور تيار كثيف بما فيه الكفاية عبرها. وعندما يتدفق التيار من خلال ناقل فائق الناقلية، فإنه سيقوم بإنشاء المجال المغناطيسي الذي يمكنه تدمير حالة الناقل الفائق. وفقاً لقاعدة سيلسبي (Silsbee's rule)[29].

$$I_c = 2\pi r H_c \dots \dots \dots (2-I)$$

حيث يمثل I_c هي التيار الحرج، H_c هو المجال الحرج، r هو نصف قطر السلك.

عادة ما يوصف التوازن بين الناقل الفائق والحالات العادية بثلاث معاملات حرجة: درجة الحرارة الحرجة، المجال المغناطيسي الحرج وكثافة التيار الحرج. كما يظهر في الشكل (7-I):



الشكل (7-I): العلاقة بين (T_c, I_c, H_c) [30]

I-3-4-4 السطح الحرج J_c :

يمكن للناقل الفائق أن يفقد تأثير مايسنر في الحالات التالية:

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

هذه المعايير الثلاثة (T_c) ، (H_c) ، (J_c) وتمكن من تحديد المجال فائق الناقلية والذي بعده يعود إلى الحالة العادية [31].

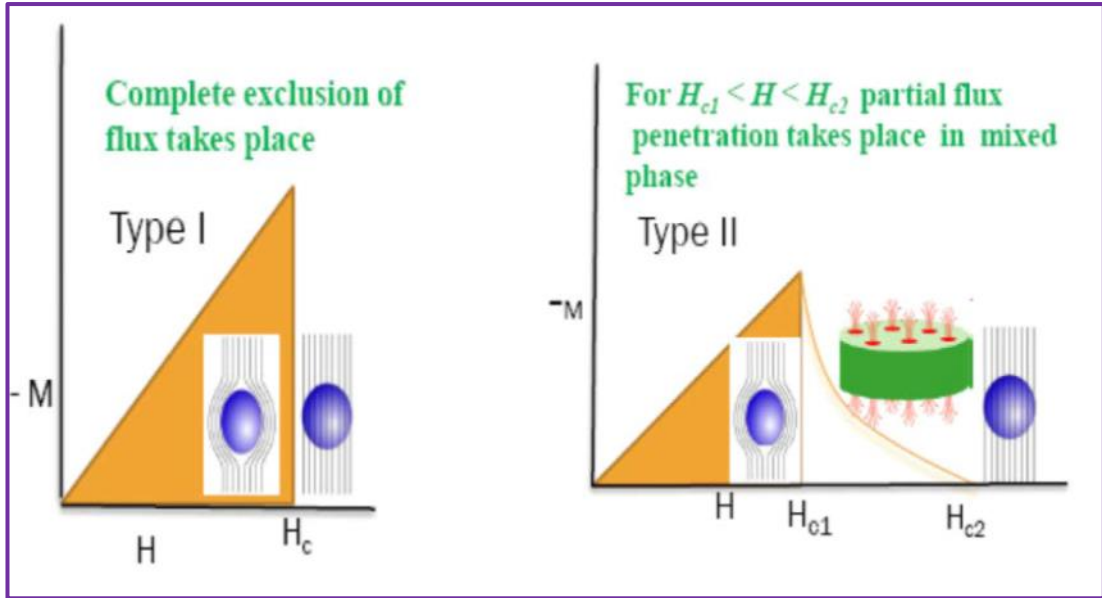
I-4 أنواع النواقل الفائقة:

I-4-1 النوع الأول:

تصنف النواقل الفائقة الأولية الأصلية مثل الزئبق والألمنيوم والزنك كنوع أول. ولديها مجال مغناطيسي واحد لأية درجة حرارة معينة كما هو موضح في الشكل (8-I) [32]. وتختفي الناقلية الفائقة فجأة عندما يكون المجال المغناطيسي الخارجي أكبر من القيمة الحرجة (H_c) . لذلك يمكن الحقل المغناطيسي الخارجي من اختراق الناقل [33]. المواد من نوع الأول، تكون في حالة الناقلية الفائقة، من النوع ديامغناطيسية (diamagnetic) تماما بمعنى سيتم استبعاد كل حقل المغناطيسي خارجي من جسم المادة (تأثير مايسنر) [34].

I-4-2 النوع الثاني:

هي النواقل الفائقة التي لها مجالان مغناطيسيان حرجان كما هو موضح في شكل (I-8). عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط أقل من الحقل المغناطيسي الأول (H_{c1}) فإنها تظهر خصائص النوع الأول نفسه. وإذا كان المجال المغناطيسي أعلى من المجال المغناطيسي الحرج الثاني (H_{c2}) فإنها تتصرف مثل المعادن العادية. إذا كان المجال المغناطيسي له قيمة بين المجالين المغناطيسيين الحرجين فعندئذ يكون لديها مقاومة صفرية فضلا عن الاختراق الجزئي للمادة وهي ما تعرف بالمنطقة المختلطة. عموما يكون النوع الثاني من النواقل الفائقة عبارة سبائك ومركبات مكونة من عدة عناصر كيميائية [32].



الشكل (I-8): منحنى التمهغنط للنواقل النوع الأول والنوع الثاني [35].

في المنطقة المختلطة للنوع الثاني من النواقل الفائقة تتكون دوامات وهي نوى من الحالة الطبيعية محاطة بحالة فائقة الناقلية. ومع زيادة المجال المغناطيسي تزداد الدوامات في الناقل الفائق إلى أن يتعذر إجراء المزيد منها، ويعود الناقل الفائق إلى حالته الطبيعية [35].

I-5-1 المعاملات الأساسية للناقلية الفائقة:

I-5-1 أزواج كوبر:

عندما يتم تبريد مادة فائقة الناقلية تحت درجة الحرارة الحرجة، يحول غاز الإلكترون الحر من الحالة الطبيعية إلى سائل كمي من أزواج الإلكترونات المتشابهة في الفضاء التبادلي. يتشكل كل زوج فردي عندما يتحد إلكترون واحد مع إلكترون آخر متعاكسين بالزخم والبرم، مما يعطي زخما صافيا قدره صفر. تسمى هذه الناقلات للشحنة بأزواج كوبر (Cooper pairs) [36].

I-5-2 عمق الاختراق λ :

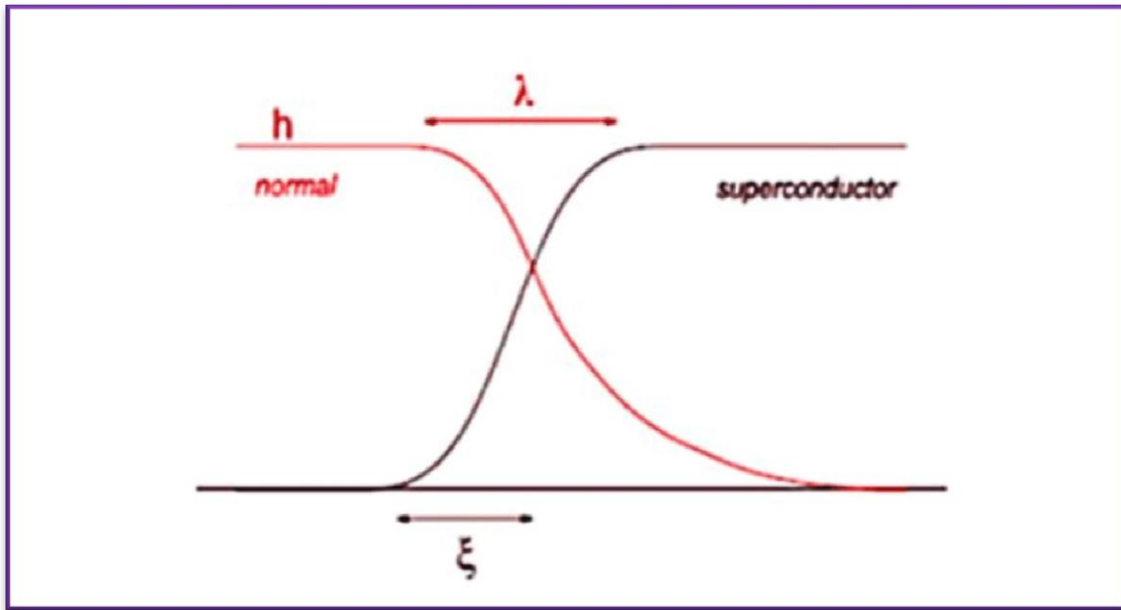
أثناء دراسة تأثير مايسنر، ذكرنا أن الناقل الفائق يطرد المجال المغناطيسي (الضعيف) من داخله، أي من داخل الناقل الفائق. وكشفت التجارب بصورة دقيقة أن المجال المغناطيسي الخارجي يخترق الناقل الفائق داخل طبقة سطحية رقيقة للغاية. عندما يتم تطبيق المجال الخارجي بشكل متوازٍ مع الحدود، لا ينخفض المجال المطبق بشكل فجائي إلى الصفر على سطح الناقل الفائق، لكنه ينحل أسيا بموجب العلاقة [28].

$$H(x) = H(0) \exp(-\frac{x}{\lambda}) \dots \dots \dots (3-I).$$

إذ $H(0)$ هي قيمة المجال المغناطيسي على السطح و λ هي صفة للطول تعرف بعمق الاختراق، x هي المسافة التي يسقط فيها المجال H من $H(0)$ إلى $H(0)/e$. في معظم النواقل الفائقة فإن λ هو (500Å). يعتمد على المادة وعلى درجة الحرارة، هذا الاختلاف الأخير يعطى تقريباً بواسطة العلاقة [37]:-

$$\lambda = \lambda_0 [1 - (\frac{T}{T_C})^4]^{-1/2} \dots \dots \dots (4-I).$$

إذ λ_0 هو عمق الاختراق عند درجة حرارة صفرية لمواد معينة وعادة ما يكون العمق (500Å).



الشكل (9-1): العلاقة بين عمق الاختراق ومسافة التوافق للنوعين الاول والثاني [38].

3-5-I مسافة التوافق ξ :

مسافة التوافق هي المسافة التي يبقى فيها زوج كوبر معا، واكتشف أن كثافة مادة الناقل الفائق تتغير مع تغير مسافة التوافق، معظم معادن النواقل الفائقة تقريبا لها مسافة التوافق حوالي (10⁻⁴cm). مسافة التوافق هي مقياس المسافة بين الكترولين ناقلين فائقين كما هو محدد في المعادلة التالية [38]:

$$\xi = h V_f / 2 \Delta \dots \dots \dots (5-I)$$

V_f سرعة الإلكترون عند مستوى فيرمي الذي يحتوي على وحدات من: m/s، Δ : فجوة الطاقة التي تحتوي على وحدات eV.

4-5-I كنزبرك لانداو K:

يعرف هذا المعامل بأنه النسبة بين خصائص الطول ξ و λ .

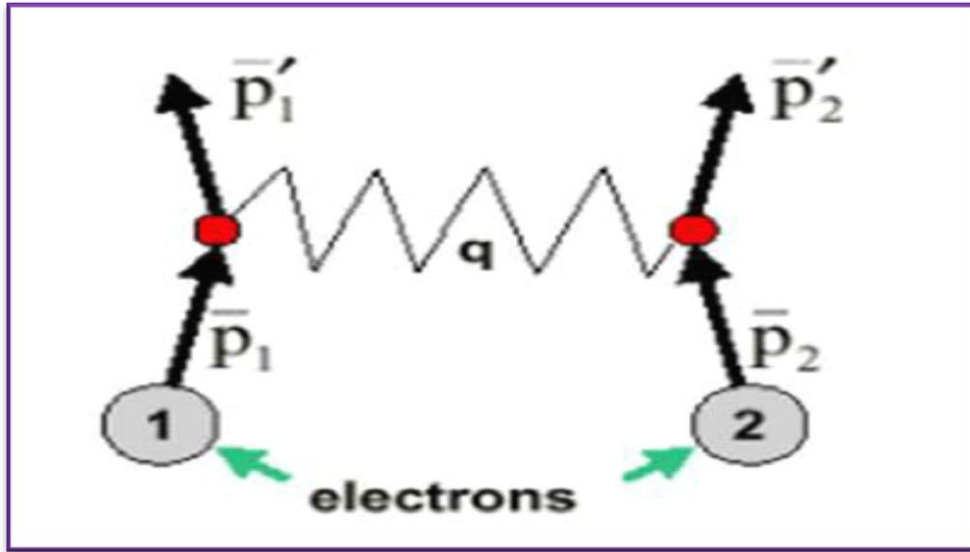
$$K = \lambda / \xi \dots \dots \dots (6-I)$$

إذا كان $K=1 < \sqrt{2}$ فان المادة فائقة التوصيل من النوع 1.

إذا كان $K=1 > \sqrt{2}$ فان المادة فائقة التوصيل من النوع 2 [28,37].

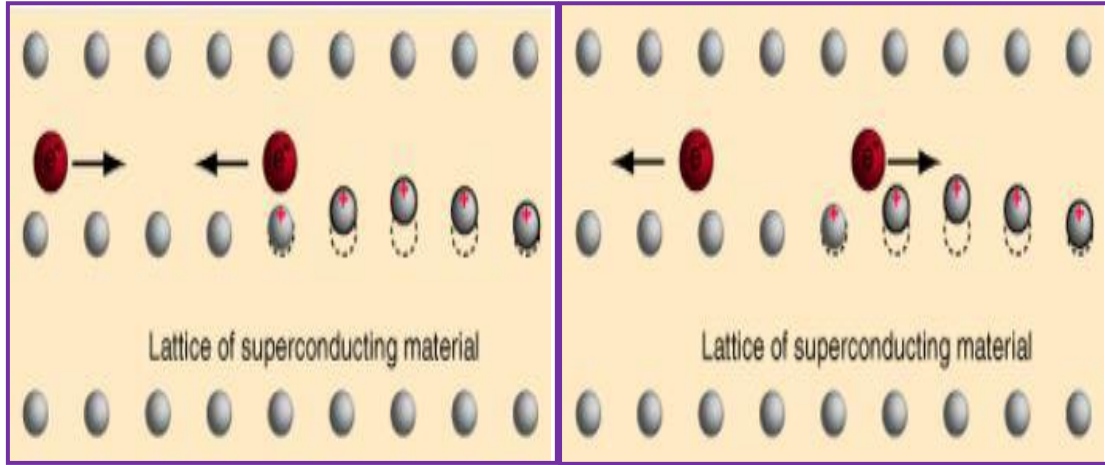
6-I نظرية BCS:

قدم كل من باردين ، كوبر وشريفر (Bardeen, Cooper and Schrieffer) (BCS) [39,10] في عام 1957، نظرية ميكروسكوبية للناقلية الفائقة، التي قدمت تفسيراً مُرضياً لهذه الظاهرة. تُعرف هذه النظرية بنظرية BCS. إحدى السمات الأساسية لنظرية BCS هي تشكيل حالة ملزمة تسمى Cooper pair، تتكون من إلكترونين لهما زخم وبرم متساوي ومتعاكس. ووفقاً للنظرية، فإن أحد الإلكترونات سالبة الشحنة يمر بالقرب من الأيونات المشحونة في بنية الناقل الفائق الذي يؤدي الى تشوه البنية. وهذا بدوره يؤدي إلى انبعاث الفونونات التي تشكل سحابة من الشحنات الموجبة حول الإلكترون. قبل أن يمر الإلكترون في الشبكة وقبل عودتها إلى وضعها الطبيعي، يتم سحب إلكترون ثانٍ إلى السحابة. ومن خلال هذه العملية يوجد مثل هذين الإلكترونين اللذين يجب أن يتنافر كل منهما عن الآخر. تتغلب القوى التي تمارسها الفونونات على تنافر الإلكترون. عندما يكون أحد الإلكترونات التي تتكون منها أزواج كوبر Cooper pair)، ويمر بالقرب من الأيون في الشبكة البلورية، فإن الانجذاب بين الإلكترون السالب والأيون الموجب يسبب اهتزازاً بالمرور من الأيون إلى الأيون حتى يمتص الإلكترون الآخر للزوج الاهتزازي. التأثير الصافي هو أن إلكترونات واحداً يبعث الفونونات التي يتم امتصاصها بسرعة كبيرة من قبل الآخر كما هو موضح في الشكل (10-I):



الشكل (10-I): انبعاث الفوتون (q) وامتصاصه بين إلكترونين زوج كوبر في الناقل الفائق [40].

وطبقاً لنظرية (BCS) فإن حركة الإلكترونات السالبة تكون بواسطة الأيونات الموجبة في المادة الفائقة الناقلة، لذا فإن الشبكة ستضطرب [41]. وهذا الاضطراب سوف يسبب انبعاثاً للفونونات وبشكل مستمر التي تشكل سحابة من الشحنات الموجبة حول الإلكترونات، والشكل (11-I) يوضح اضطراب الشبكة بسبب انجذاب الأيونات الموجبة نحو الألكترون المتحرك.



الشكل(11-I): يوضح تشكيل أزواج كوبر واضطراب الشبكة عند حركتها[42].

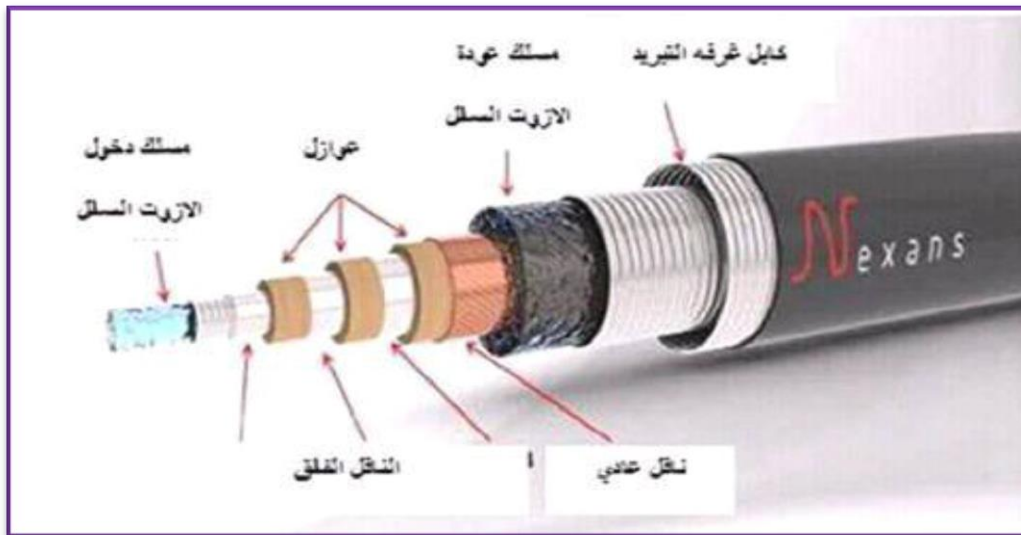
7-I تطبيقات الناقلية الفائقة:

1-7-I 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 الاحتكاك بين حاملات الشحنة و الذرات في المادة، مع إمكانية مرور عالية جدا للتيار الكهربائي[43]، ومن أهم هذه التطبيقات:

1-1 7-I 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 يتحملة كابل من النحاس بنفس الأبعاد والمواصفات [44]، كما هو موضح في الشكل(12-I):



الشكل(12-I): صورة لكابلات القدرة[24].

I-7-1-2 الآلات الكهربائية:

إن استخدام المواد فائقة الناقلية للمحركات الكهربائية يؤدي إلى زيادة المجال المغناطيسي وتحسين الكفاءة في إنتاج هذه الآلات مع إمكانية تصغير الحجم والكتلة وهذا ما يسهل الاعتماد على المحركات فائقة الناقلية في العديد من المجالات [45].

I-7-1-3 محددات التيار:

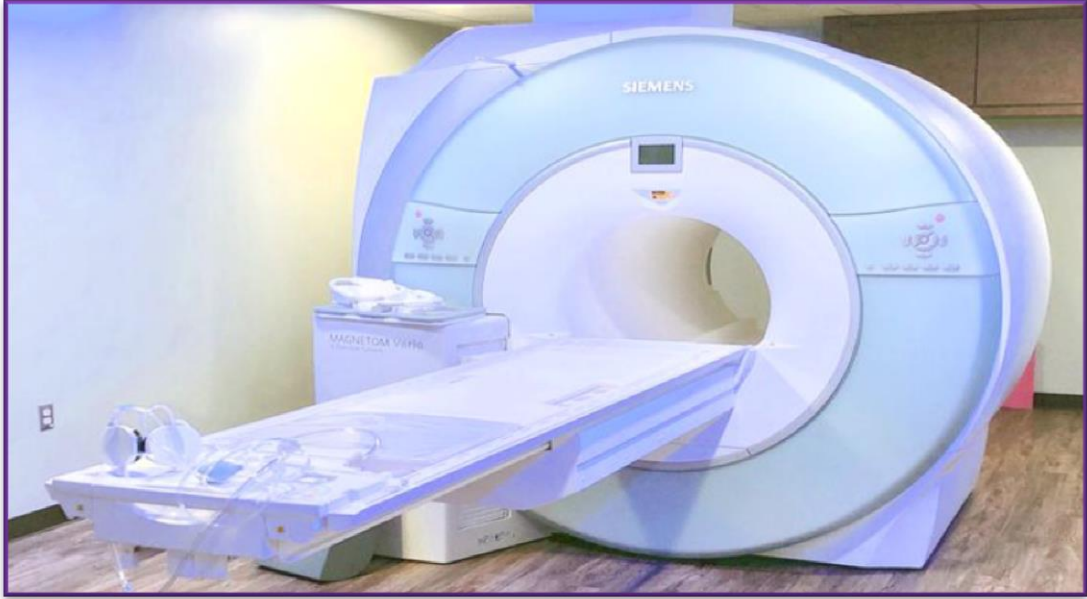
تعتمد محددات التيار الفائقة الناقلية في نظام تشغيلها على الانتقال من حالة فائقة الناقلية إلى الحالة الطبيعية، هذا الانتقال قصير للغاية وهذا ما يجعلها جيدة التوصيل [46]، كما في الشكل (I-13):



الشكل (I-13): محددات التيار [24].

I-7-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية:**I-7-2-1 تطبيقات طبية:**

تستعمل هذه النواقل في مجال الطب حيث يتم التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) والرنين المغناطيسي النووي (NMR) [47]. كما في الشكل (I-14):



الشكل (I-14): جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي [24].

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 [43].

I-2-7-2 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 الاحتكاك بين عجلات القطارات والقطبان مما يساعد في زيادة سرعة القطارات ولهذا سميت بالقطارات الفائقة وتتميز بأن لها سرعة تفوق (550Km/h) [48].



الشكل (I-15): قطار مغناطيسي فائق [24].

I-7-2-3 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 ملائماً لعبور التيار لكن يشترط الحفاظ على درجة حرارة الهيليوم السائل لكي نتمكن من الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من النواقل بعشر مرات [49].

I-8 مركبات النظام BSCCO:

مكن اكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة المرتفعة لأكاسيد النحاس من فتح آفاق جديدة للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، حيث تم اكتشاف عائلة جديدة تحوي أساساً على عنصر البزموت تعرف اختصاراً بعائلة BSCCO، مجموعة للمركبات لهذا النظام تتميز بالصيغة الكيميائية العامة التالية:



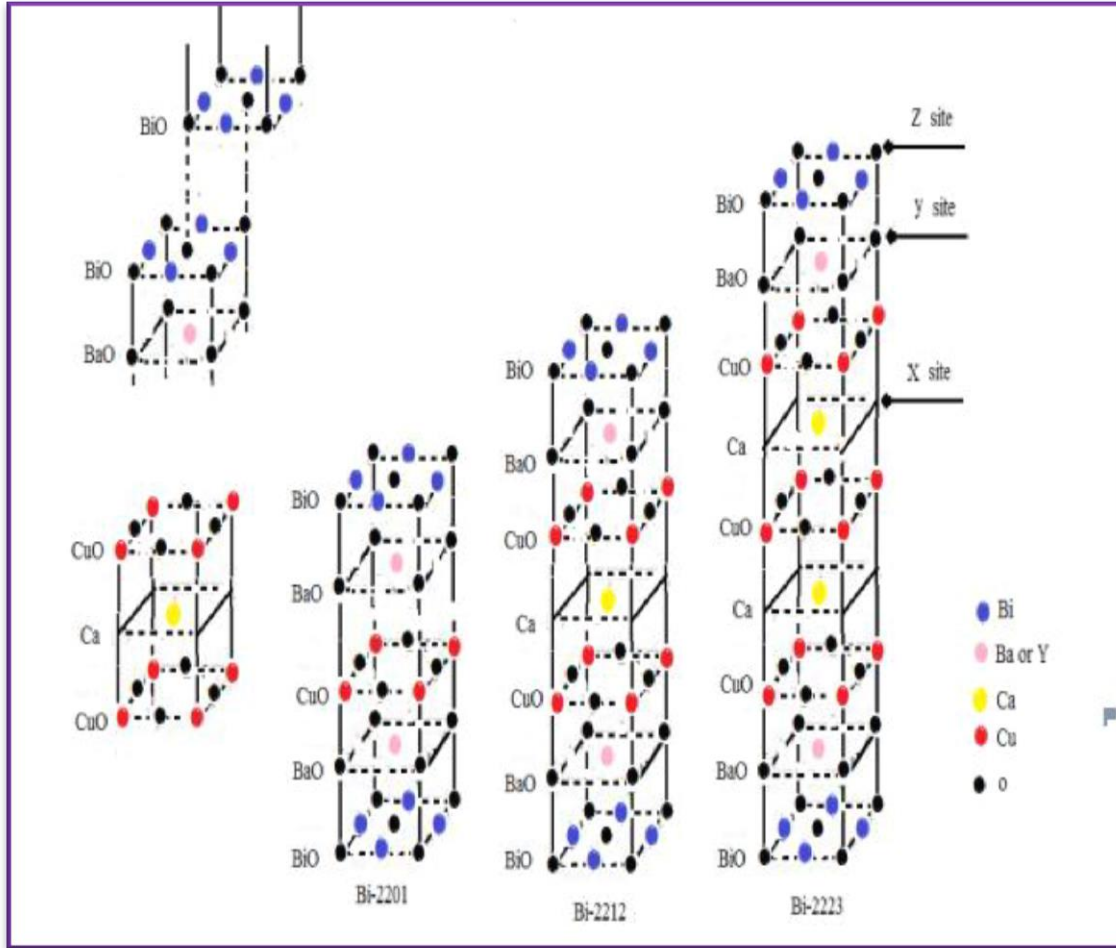
حيث:

d : تمثل قيمة الحيود عن الستكيومترية.

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

Bi-2212 ; Bi-2223 على الترتيب.

يوضح الشكل (I-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.



$T_c=0-23k$

$T_c=92k$

$T_c=110k$



الشكل (16-I): البنى البلورية لأطوار النظام $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ [24].

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

- الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$: ذو درجة حرارة حرجة $T_c=0-23k$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2201.
 - الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$: ذو درجة حرارة حرجة $T_c=92k$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2212.
 - الطور $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$: ذو درجة حرارة حرجة $T_c=110k$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2223.
- بنى هذه الأطوار تختلف حسب عدد المستويات CuO_2 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 [51].

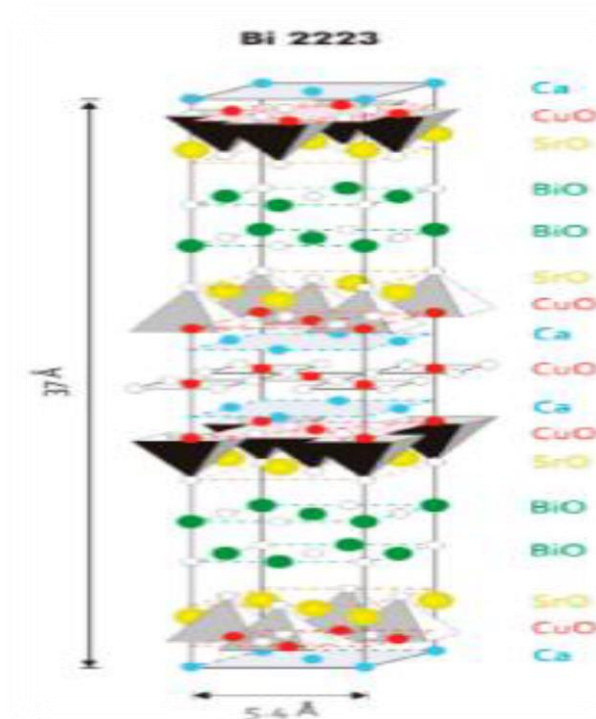
الجدول (2-I): بعض المعلومات البنوية لمركبات العائلة $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$.

ثوابت الشبكة (\AA)	الزمرة الفضائية	النظام البلوري	الطور
$a=5.3869(5)$ $;b=5.3874(4);c=24.579(3)[24]$	A 2/a	أحادي الميل	Bi-2201
$a=5.4054;b=5.4016;c=30.7152[24]$	Amaa	معيني قائم	Bi-2212
$a =5.411b=5.409;c=37.082[24]$	A2aa	رباعي	Bi-2223

1-8-I 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 مستويات CuO_2 الخارجية في وسط المستوى الأساسي لخماسي الوجوه وتكون المستويات CuO_2 مفصولة بواسطة طبقات متعددة المستويات حسب الترتيب التالي:

SrO-BiO-BiO-SrO [52]، كما يبينه الشكل (17-I).



الشكل (17-I): الخلية الأساسية للطور Bi-2223 [24].

الجدول(3-I):إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور[24]Bi-2223.

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

2-8-I 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 الاضطراب في مواضع الذرات، 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 (7-I) [53].

$$q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^* \quad \dots\dots\dots (7-I)$$

حيث:

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

ومنه فإن هذه المركبات تعرف مواضع القمم بالشعاع H كما في العلاقة (8-I) [53].

$$H = ha^* + kb^* + lc^* + mq \dots\dots\dots (8-I)$$

حيث (h, k, l, m) أعداد صحيحة.

بينت أغلب نتائج الأبحاث السابقة أن شعاع التموج لأطوار النظام $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ له مركبات وفق كما هو مبين في الجدول التالي:

الجدول (4-1): شعاع التموج لأطوار النظام $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$

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

مراجع الفصل الأول

المراجع العربية

- [1] ح. صاحي حسين، " تحضير ودراسة تأثير إضافة كل من (In) و(La) على المركب فائق التوصيل $Bi_{2-x}In_xSr_2Ca_2Cu_{3-y}La_yO_{10+\delta}$ ، أطروحة دكتورا، جامعة بغداد، العراق، 2017م.
- [2] د. أ. صديقي، "نبذة عن المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها"، محاضرة، القاهرة، 2017م.
- [16] ز. طارق خضير، " المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها الصناعية"، المقال العلمي الأسبوعي، كلية العلوم، جامعة ديالى.
- [17] ع. الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الدار العربية لمنشر والتوزيع، 2003م.
- [18] تريش رحمة، تريش إلهام "تحضير وتشخيص الطور Bi-2212 المطعم باللاتينيوم" مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح بورقلة، 2022م.
- [22] أ.د. ر. كامل واصف، " أساسيات فيزياء الجوامد"، جامعة القاهرة، دار النشر للجامعات المصرية، الطبعة الثالثة، 2008م.
- [24] د. نسيب، ص، بيه " تحضير ودراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم" مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2021م.
- [43] ن. محمد، م. أحمد، س. صالح، "الموصلية الفائقة وتطبيقاتها"، بكالوريوس في فيزياء، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، السودان، 2015م.
- [49] ح. ضرغام، م. كرار، " المواد فائقة التوصيل"، جامعة القادسية، العراق.

المراجع الاجنبية

- [3] World Scientific, 1998 S. Lundqvist, "Physics 1901-1921"
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, "Einneuer Effekt bei eintritt de supraleitf a higkeit" Natur wissenschafden, 2, 787-788,1933.
- [5] T. P. Sheahen, "Introduction to High Temperature Superconductivity". Westem Technology Incorporated Derwood Maryland,2002.
- [6] C. P. Poole, Jr. H.A. Farach, "Superconductivity", Elsevier Ltd, 2th edition,P 409, 2007.
- [7] F. London, "Superfluids" Wiley, New York, Vol.1,1950
- [8] J. Brdeena, L. N. Cooper, J.R. Schrieffer, " Theroy of Superconductivity", Phys.Rev,108(5),1175-1204,1957.
- [9] B. D. Josephson, " Possible new effects in superconductive tunneling", Physics letters, Vo1. (7), PP251-253,1962.

- [10] B. A. Aljurani, "Characterization and Properties of the Superconducting $Hg_{1-x-y}Tl_xPb_yBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ System", Ph. D. University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), 2007.
- [11] 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.
- [12] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y. Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure" Phys. Rev. Lett. V.58, p.908, 1987.
- [13] J. Zhao, "One Gap. Two Gaps. Universality in High Temperature Superconductors ", PhD. thesis Dept. Physics, Graduate College, University of Illinois at Chicago, 2012.
- [14] D. Marguillier, R. Cloots, A. Rulmont, J. F. Fagnard, P. Vanderbemden and, M. Ausloos, "YBa₂Cu₃O₇ tapes prepared by sol-gel deposition techniques: microstructure and structural characterizations". Physica C : Superconductivity, Vol.372, pp.715-718, 2002.
- [15] W. D. Callister, " Il s'agit du Hg Ba₂ Ca₂ Cu₃ O₈ ", Modulo Editeur, .62, 2001.
- [19] J. Rowell, "High temperature Superconductivity", Physics Today, 44, (June 1991).
- [20] W.D. Callister, " Il s'agit du Hg Ba₂ Ca₂ Cu₃ O₈ ", Modulo Editeur, N, p.62, 2001.
- [21] W.D. Callister, Jr. " Materials science and Engineering ", 7th ed, 2007.
- [23] K. Ben Alia, "Etude de système de guidage magnétique à base de Supraconducteur HTC", Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider, Algérie, 2012.
- [25] M. A. Omer, "Elementary Solid-State Physic" (Superconductivity Ch.10) Addison-Wesley, 1974.
- [26] C. Dong, J. K. Liang, G. C. Che, S. S. Xie, Z. X. Zhao, Q. S. Yang, ... and G. R. Liu, "Superconductivity and crystal structure in the La-Ba-Cu-O system", Physical Review B, Vol.37(10), p5182, 1988.
- [27] H. P. Myers, "Introductory to Solid State physics" (Superconductivity Ch.13), Taylor and Francis, 1990.
- [28] A. C. Rose-Innes and E. M. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity", McGraw-Hill, New York, 1978.
- [29] K. Kumar, T. Sreekanth, "Solid State Physics", Ch 10, pp214-216, 2005.
- [30] A. Khor Yushin, " Improvement of current-carrying capabilities of high-temperature superconducting thin films and heterostructures", Ph. D. thesis, p8, 2011.
- [31] R.C. Duckorth, "Contact resistance and normal zone formation in coated Ytterium Barium Copper Oxide Superconductors ", University of Wisconsin- Madison, (2001).

- [32] A. Maqsood and M. Maqsood, "Proceeding of the International Workshop held at Rajshahi University", Bangladesh, edited by AKMA Islam, 1996.
- [33] V. Z. Kresin and S. A. Wolf, "Fundamentals of Superconductivity", Ch. 1, Plenum Press, New York, 1990.
- [34] S. H. Mahdi, "Synthesis and Study Strutural, Electrical and Mechanical Properties of Composite Superconductor", Ph.D., University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), 2015.
- [35] S. Acharya, " Studies on Superconductor Nano Composite of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8/\text{BiFeO}_3$ ", (Doctoral dissertation), National Insitute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- [36] C. S. Waing, " Electronic structure, Lattice Dynamics and magnetic Interations in High temperature Superconductivity", W. Lynn, springe 1990.
- [37] L. A. Mohammed, "Study and Compare Influence of the Partial Substitution of Cooper Nickel on the Physical Properties of Superconducting Compound", Ph.D., University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), 2018.
- [38] A. M. Ibraheim, "Effect of Preparation Methods on The Structural, Mechanical and Electrical Properties of Effect of Preparation Methods on The Structural, Mechanical and Electrical Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ System ", M. Sc. thesis, University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), 2015.
- [39] Z.M. Galasiewicz, "Superconductivity and Quantum Fluids" Vol. 29, Pergamon ress Warszawa, 1970.
- [40] H. Sahi, "Preparation and study the effective of addition In and La on $(\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-y}\text{La}_y\text{O}_{10+\delta})$ superconductor compound," Ph.D. University of Baghdad college of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham), 2017.
- [41] C. Kittel, "Introdution to solid state physics", 4th ed, John Wiley and Sons, 1971.
- [42] M.S. Subedi, "Superconductivity and Cooper Pairs", Himalayan Physics, Vol. 6 and 7, pp. 104-107, 2017.
- [43] c. Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller, "Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ step-edge Josephson junctions for low-noise dc-SQUIDS" Supercond Sci.Technol.11, P 1311, 1998.
- [44] c. Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller, "Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ step-edge Josephson junctions for low-noise dc-SQUIDS" Supercond Sci.Technol.11, P 1311, 1998.
- [45] 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.
- [46] 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.

- [47] Z. necib, H. maraf, "Analyse de L'énergie Dissipative Dans Les Limiteurs De Courant Inductif Pour Les Systèmes D'énergie", mémoire master, Université kasdi merbah ouargla, 2018.
- [48] F. Sardi, "effet dissipatifs dans les superconducteurs a haute Temperature critique ", diplôme de magister, université d'oran, 2012.
- [50] T. Leventouni and all, "High-Temperature Superconductors", 1, Ed-DGM, P.245, 1991.
- [51] Y. Matsui and all, "Studies of high temperature superconductors", Ed-Nova-Science, 5, 1990.
- [52] A. Maljuk, C. T. Lin, "Floating Zone Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductor", Crystals, 6, 62, 2016.
- [53] B. Z, M. Zhang, R.Y. Wang, Y. L. Jiang, H. Wang, Y. Qi, "Effect of epoxy impregnation on strain distribution of materials in Bi-2223 superconducting coils by using synchrotron X-ray diffraction", Journal of Alloys and Compounds, N, 430-650, 2015.

الفصل الثاني

طرق تحضير

وتشخيص العينات

II-1 تمهيد:

يعتمد تحضير وتشخيص عينات معينة على نوعية المركب والخاصية الفيزيائية التي يتمتع بها والمراد إظهارها. سنحاول في هذا الفصل عرض أهم الطرق المستعملة في تحضير العينات للطور Bi-2223 الذي ينتمي إلى عائلة (Bi-Sr-Ca-Cu-O) المضاف إليها أكسيد الزنك (ZnO)، بما فيها الطريقة التي اعتمدت في تحضير العينات والتي تمت بمخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، مع وصف لجميع التقنيات المستخدمة في تشخيصها.

II-2 طرق تحضير العينات:

من أجل تحضير عينات فائقة الناقلية للطور Bi-2223 هناك العديد من الطرق، يمكن تصنيفها حسب خصائصها إلى مسارين:

المسار الجاف والمسار الكيميائي الرطب، ومن المستحسن دوما استخدام الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي تجري في ظروف عادية وتمنح في نفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة بطرائق أخرى معقدة تستخدم فيها أجهزة باهضة الثمن [1].

• مسار جاف.

• مسار كيميائي (رطب).

بالنسبة للمسار الأول يعرف بالمسار الجاف ويعتمد أساسا على طريقة التفاعل الصلب بين أملاح العناصر الأساسية المكونة لمركب العينة، والتي تعتبر سهلة التنفيذ و بأبسط التجهيزات المخبرية البسيطة. و نذكر منها بعض الطرق:

✓ طريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

✓ طريقة مسحوق الأكسدة داخل أنبوب (OPIT).

✓ طريقة النمو من خلال الانصهار الجزئي.

بالنسبة للمسار الثاني طرق هذا المسار تنتج مسحوق أكثر تجانسا مع حبيبات جد دقيقة تصل إلى حجم النانو ويعتمد مبدؤها على التحلل ثم الترسيب ثم التجفيف [2]. و نذكر منها بعض الطرق:

✓ طريقة الترسيب.

✓ طريقة الانحلال الحراري.

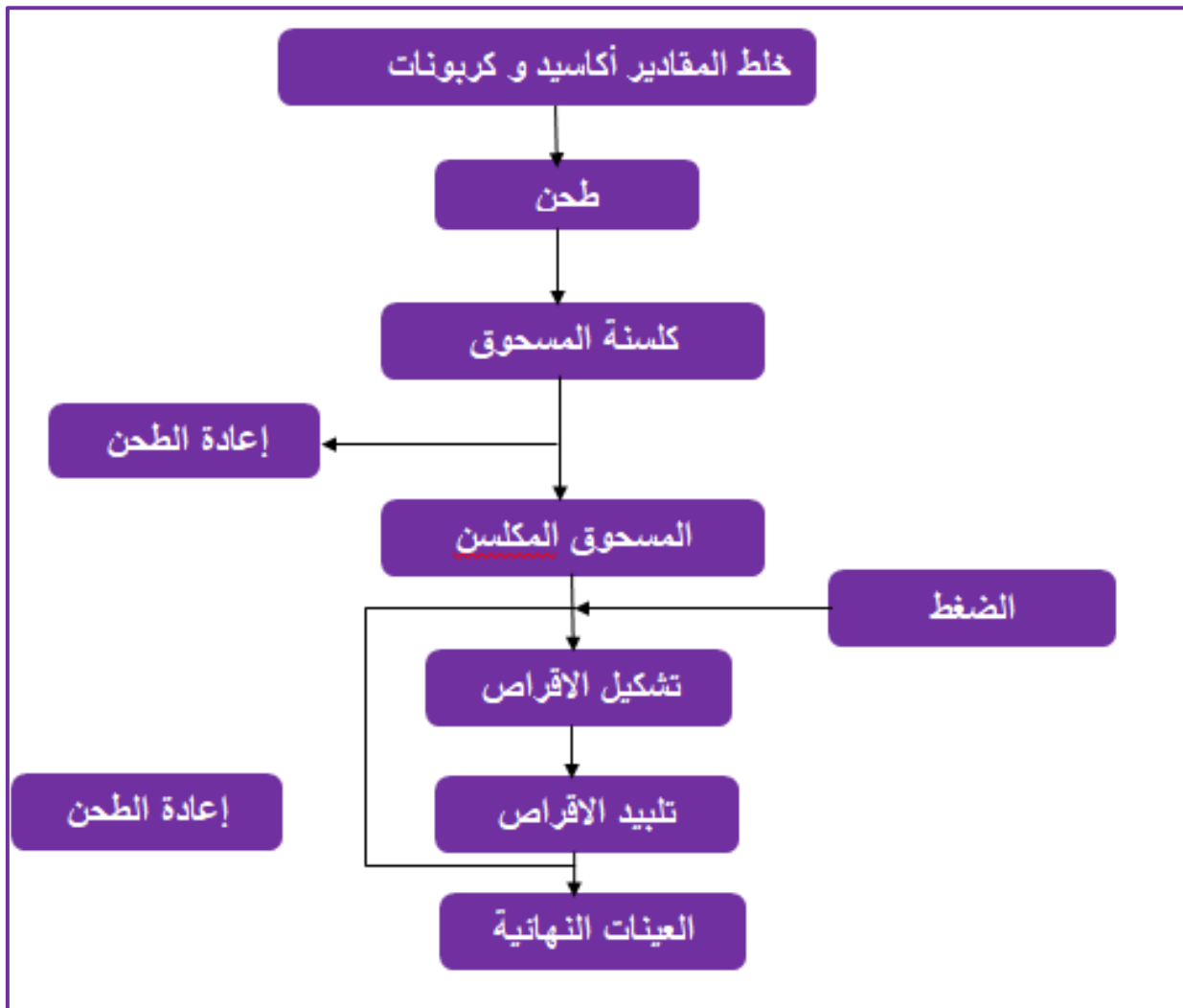
✓ طريقة محلول -هلام (Sol-Gel).

وتعد طريقة Sol-Gel و طريقة التفاعل في الحالة الصلبة من أهم الطرق:

II-2-1 طريقة تفاعل الحالة الصلبة:

هي طريقة شائعة الاستعمال ونعني بها أن التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين المواد تكون في الحالة الصلبة، وتستهمل هذه الطريقة على نطاق واسع في تحضير المواد السيراميكية متعددة التبلور [3]، تعتمد هذه الطريقة على استخدام الأكاسيد أو الكربونات كمواد أولية في التحضير، كما أن حبيبات البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبيا بالمقارنة مع البلورات الناتجة بطرق أخرى كطريقة محلول الهلام [4].

يبين الشكل (II-1) مراحل طريقة التفاعل في الحالة الصلبة.



الشكل (II-1): مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل الصلب [2].

II-2-2 طريقة محلول الهلام (Sol-Gel):

هي أحد الطرق الكيميائية البسيطة، بواسطة هذه الطريقة يمكن الحصول على مركبات معينة بخواص متجانسة مطلوبة تطبيقياً (ذات أبعاد نانوية)، التي تتم معالجتها حرارياً للحصول على المركب المطلوب. وهي موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية ذات البنى الهلامية، والتي تحول إلى بني زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، وتعرف من وجهة نظر ترموديناميكية على أنها تشكل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول) [5].

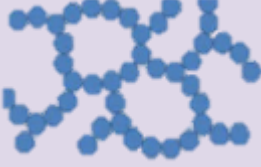
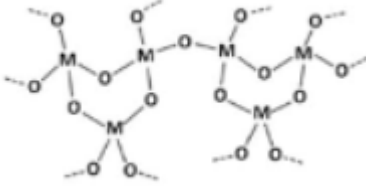
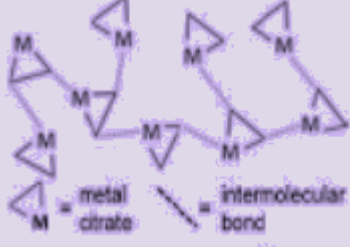
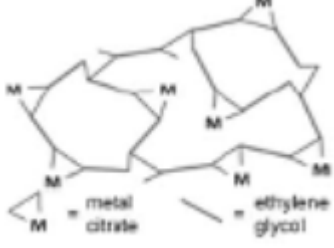

وتعتمد هذه الطريقة على طبيعة الهلام المتشكل حيث يميز [6]:

الهلام البوليميري (polymeric gel): هو عبارة عن شبكة من السلاسل البوليميرية.
الهلام الحبيبي (Particulate gel): وهو عبارة عن شبكة من الحبيبات الناجمة عن تهلم المعلق الحبيبي

II-2-2-1 أنواع طريقة محلول-هلام:

يمكن تصنيف طريقة محلول-هلام حسب الهلام المستعمل كما في الجدول (II-1) التالي:

الجدول (II-1): تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة [7].

شكل الهلام	المصدر	الرابطة	انواع الهلام
	أكسيد المعادن أو محاليل هيدروكسيلية	الجزئيات متصلة بواسطة رابطة فاندر فالس أو الرابطة الهيدروجيني	غرواني
	التحلل الحراري وتكثيف الكوكسيدات المعادن	البوليمرات غير عضوية المتصلة بروابط تكافؤية	البوليمرات اكسانو معدنية
	محاليل مركزة للمعادن المعقدة	ترابط ضعيف للمعادن المعقدة	المعادن المعقدة
	البوليسترية	لبوليسترات العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	بوليمر معقد 1
	محاليل الأملاح المعدنية	البوليسترات العضوية متصلة فيما بينها بروابط جزيئية	بوليمر معقد 2

II-2-2-2 إيجابياتها:

لطريقة محلول-هلام العديد من المزايا نذكر منها [1]:

- ✓ مسحوق متجانس نتيجة المزج على المستوي الجزيئي.
- ✓ تسهيل تحضير أكاسيد مختلطة عن طريق التحلل الجزيئي في درجات حرارة منخفضة نسبيا مقارنة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من حيث توفير الطاقة الحرارية.
- ✓ تشكيل أطوار بلورية جديدة من المواد الصلبة غير البلورية.
- ✓ درجة الحرارة للحصول على حالة بلورية أقل بكثير من درجة الحرارة اللازمة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.

II-2-2-3 سلبياتها:

على الرغم من وجود العديد من المزايا لهاته الطريقة الا أنها تملك بعض العيوب نذكر منها [1]:

- ✗ استخدام كميات كبيرة من المذيبات.
 - ✗ تبقى مجموعات الهيدروكسيل والكربونات بعد المعالجة الحرارية.
 - ✗ تختلف مدة الحصول على الهلام من ساعة إلى أيام.
 - ✗ المواد الأولية المستخدمة للتحضير أسعارها مرتفعة مقارنة بالمواد الأولية المستخدمة في طريقة تفاعل الحالة الصلبة.
 - ✗ انبعاث بعض الغازات السامة أثناء المعالجة الحرارية مثل NH_3 ، CO_2 إلخ.
- وهناك العديد من الطرق المستخدمة في تحضير العينات حيث تم الاعتماد في هذه الدراسة على طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) وبتحديد طريقة بيتشيني المعدلة (Modified Pechini Method).

II-2-2-4 طريقة بيتشيني المعدلة (Modified Pechini Method):

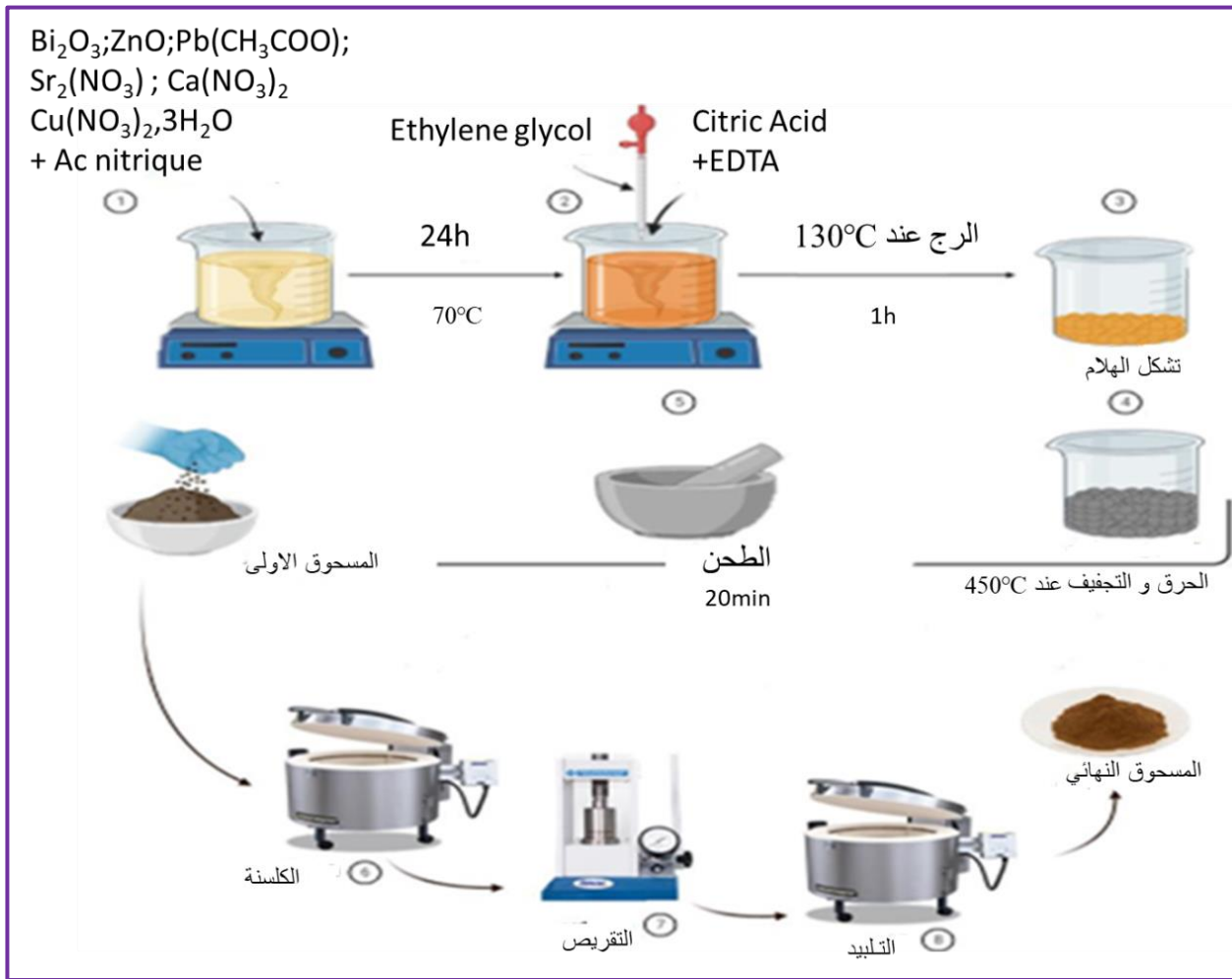
هي احدى الطرق المندرجة ضمن طريقة محلول-هلام تحت مسمى الهلام البوليميري (polymeric gel)، انطلاقا من الايثلين غلايكول ومعقدات المعادن تتشكل سلاسل بوليميرية وسميت هاته الطريقة نسبة إلى مكتشفها (Maggio Pechini) الذي حصل على براءة اختراع سنة 1967 م [8]، كما تعرف ايضا بطريقة المعقدات القابلة للبلورة.

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على استخدام حموض كربوكسيلية متعددة الوظائف، قادرة على تشكيل معقد

مستقر مع المعدن بالإضافة إلى كحول ثنائي الوظيفة، يخضع هذا الكحول ثنائي الوظيفة لعملية الأسترة

(polyesterification) لتشكيل سلسلة بوليميرية ثلاثية الأبعاد تحوي بداخلها معقدات المعدن [9].

المخطط التالي يلخص جميع مراحل تحضير العينات بطريقة Modified Pechini .

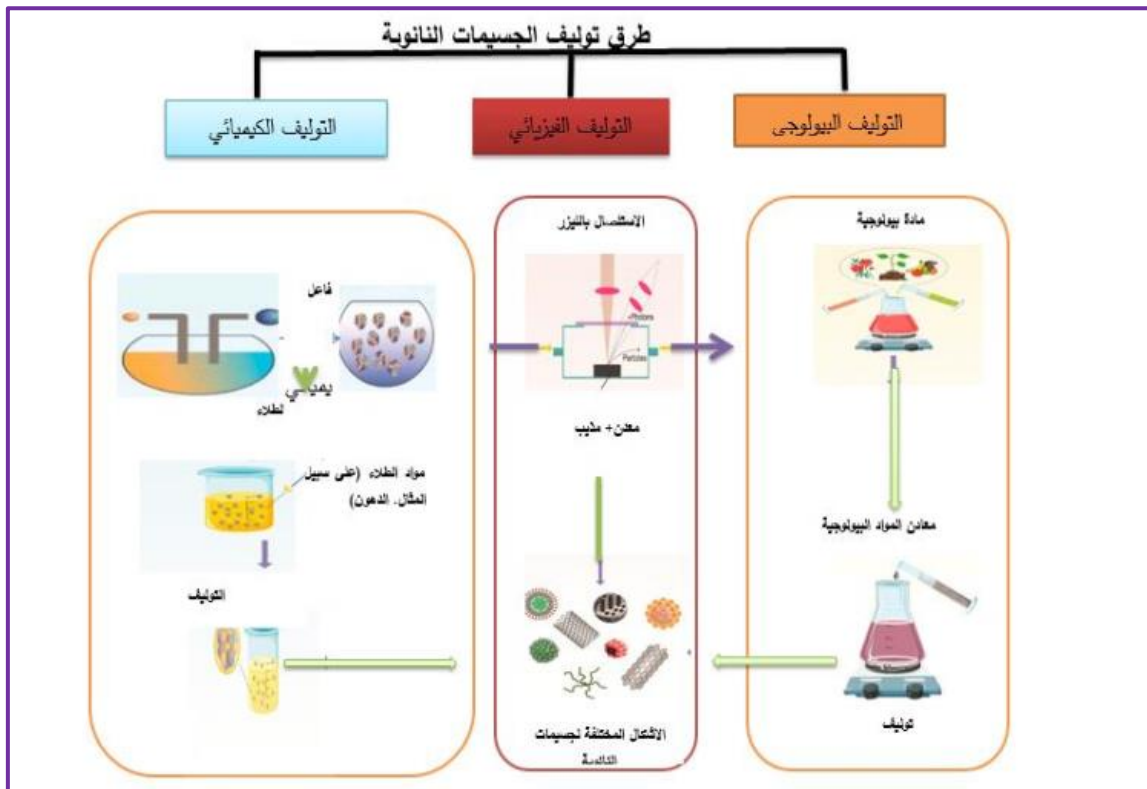


الشكل (2-II): مخطط يلخص خطوات تحضير العينات بطريقة Modified Pechini .

3-2-II الأوكسيد النانوي المضاف:

1-3-2-II طريقة الكيمياء الخضراء لتحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs):

هي طريقة تستخدم المستخلصات النباتية بدلا من العوامل الكيميائية الاصطناعية لتحفيز أيونات المعادن [10]. كما هو موضح في الشكل (3-II)



الشكل (II-3): الطرق التقليدية لتركيب جسيمات النانوية NPs [11].

يجدر الإشارة إلى أن تحضير هذا الاكسيد تم بجامعة ورقلة، وقد تم استعماله كمركب مطعم للعينات المحضرة للطور Bi-2223 مرت هذه الطريقة بالمراحل التالية:

1- تحضير المستخلص:

تمت إزالة بذور التمر (الدقلة البيضاء أو الغرس) ثم غسل الجزء اللحمي جيدا بماء الصنبور و تجفيفها في غرفة جيدة التهوية لمدة عشر أيام، ثم تم طحنها إلى مسحوق ناعم وتحضيرها بتركيز 10% (10g في 100ml من الماء مزدوج التقطير) و وضعها فوق جهاز الرج المغناطيسي لمدة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة. تم وضع المستخلص في حمام مائي عند $80^{\circ}C$ لمدة 45 min. تمت بعدها فلتره المستخلص الناتج وتبريده إلى أن يصل إلى درجة حرارة الغرفة و تخزينه عند درجة حرارة $4^{\circ}C$ لاستخدامه لاحقا [10].

2- تحضير ZnO:

تم أخذ 100 مل من مستخلص ماء التمر وإضافة 100ml من محلول خلات الزنك $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ له بإذابة خلات الزنك في 100ml من الماء مزدوج التقطير وتسخينها إلى $60^{\circ}C$ مع الرج المستمر لمدة 3 ساعات. وباستخدام الطرد المركزي (4000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة) تم فصل الراسب المتكون وتجفيفه لمدة 3 ساعات عند $100^{\circ}C$ ثم كلسنة المنتج لمدة 4 ساعات تحت درجة حرارة $500^{\circ}C$ لإزالة كافة الشوائب ليتم في الأخير الحصول على راسب أبيض يتم طحنه على شكل مسحوق [10].

نلخص في المخطط التالي المبين في الشكل (II-4) مراحل الحصول على أكسيد الزنك المستعمل في تطعيم العينات بطريقة الكيمياء الخضراء.



الشكل(II-4): مخطط يلخص خطوات استخلاص (ZnO NPs).

3-II طرق تشخيص العينات:

تم تشخيص العينات باستخدام 4 تقنيات أساسية لدراسة النواقل الفائقة:

.مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

. انعراج الأشعة السينية (DRX).

. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

. مطيافية تشتت الأشعة السينية (EDX).

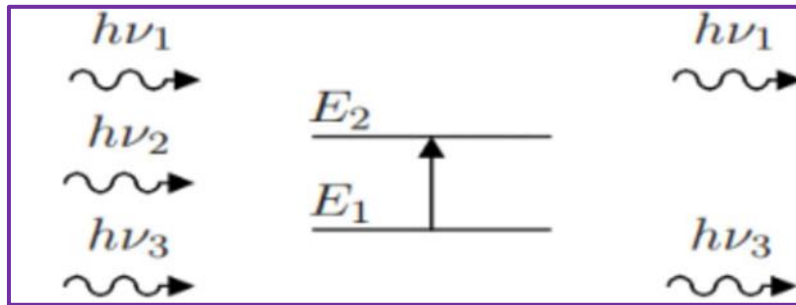
3-II-1-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة [12]. وتهدف مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتعرف على بنية المادة المدروسة من دون التأثير على خصائصها، والتعرف على الأطوار البلورية واللابلورية بإعطاء معلومات عن الجسيمات الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في العينة، حيث ينحصر مجال الأشعة بين $0.7-50 \mu\text{m}$ وهو ما يعرف بالمجال المتوسط [13].

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

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء تحدث إثارة لذرات المادة نتيجة للطاقة الممتصة، هذه الإثارة تكون في صورة إهتزاز لذرات المادة، أي يحدث إنتقال إهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغيير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغيير في الزوايا بين الروابط

الكيميائية في الجزيء . كل مستوى طاقة إلكتروني يرتبط بعدد معين من مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء، ترتبط الاهتزازات بشكل وثيق بالروابط الكيميائية في الجزيء باستطالتها ثم انكماشها، يعود طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده الامتصاص إلى العوامل التالية [14]: كتلة الذرة قوة الروابط المكونة للجزيء، الشكل الهندسي لذرات الجزيء.



الشكل (5-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [15].

لتشخيص العينات بمطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (Agilent Technologies) الموجود بمخبر الكيمياء الشكل (6-II).



الشكل (6-II): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستخدم.

2-3-II انعراج الأشعة السينية:

1-2-3-II الأشعة السينية:

كان لاكتشاف الأشعة السينية أثر كبير على حياة الإنسان في مختلف النواحي العلمية والطبية والصناعية و الهدف من استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية هو دراسة البنية الدقيقة للمادة و معرفة التركيب البلوري لها. و تعتبر الأشعة السينية نوعا من أنواع الأشعة الكهرومغناطيسية غير المرئية، حيث

أن لها نفس طبيعة الضوء المرئي ولكن مع طول موجي أقصر بكثير حيث يتراوح الطول الموجي لها بين 0.01 و 100 انغستروم، مما يجعلها تمتلك قدرة كبيرة على اختراق الأجسام [16].
ولها خصائص كثيرة نذكر منها:

- تملك الأشعة السينية ككل أشكال الطاقة المنبعثة خاصة مزدوجة موجية وجسيمية يمكن تشبيهها في الحالة الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء تعط طاقتها.

$$E = h \nu = hc / \lambda \dots\dots\dots(1-II)$$

حيث:

- ثابت بلانك $(h=6.62.10^{-34} \text{ j.s})$.

- سرعة الضوء $(C=3.10^8 \text{ m})$.

- الطول الموجي m .

- لا تتأثر بوجود حقل مغناطيسي أو حقل كهربائي وهذا يدل على أنها لا تحمل شحنة كهربائية تؤثر على أفلام التصوير.
-تسبب فلورة أو فسفرة بعض الاجسام.
- يتغير طول موجة الأشعة السينية، بحسب طبيعة معدن المهبط [17].

II-3-2 قانون براغ:

لقد استطاع العالمان الانجليزي هنري براغ وابنه في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية و الصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots\dots\dots(2-II)$$

n: مرتبة الحيود (عدد صحيح).

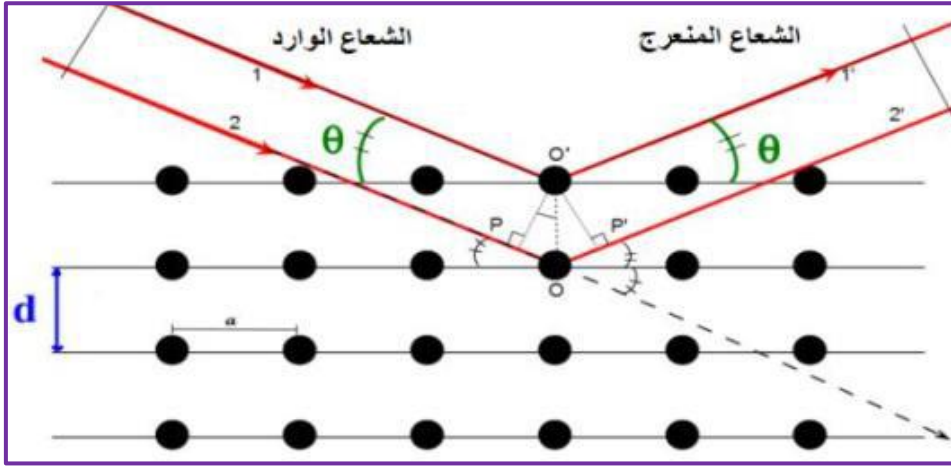
θ : زاوية الحيود.

d: المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين (hkl).

λ : الطول الموجي ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافة بينية d_{hkl} ، و بما أن قيمة $\sin\theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح ان القيمة $n \lambda$ لا بد أن تكون أقل من d_{hkl} ، بالإضافة الى أن قيمة العدد n هي الواحد الصحيح (2θ الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع) على هذا يكون الشرط الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [18].

ووجد أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية كما يوضحها الشكل (7-II) [19].



الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية [20].

انطلاقاً من منحنى انعراج الأشعة السينية الذي يعبر عن شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الانعراج يمكن حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة في قاعدة البيانات النظرية ومن بين ما يمكن حسابه نجد [21]:

II-3-2-3 حجم البليرات D:

إن الحجم البليرات يتعلق بالخصائص البنوية و الميكانيكية للمادة ويمكن حسابه باستخدام علاقة Scherer [21]:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \dots\dots(3-II)$$

K: 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة FWHM.

II-3-2-3-4 البعد d_{hkl} بين المستويات:

انطلاقاً من عبارة براغ وباعتبار أن $n=1$ نجد العلاقة التي نحسب من خلالها البعد بين المستويات [22]:

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \dots\dots(4-II)$$

II-3-2-3-5 تحديد ثوابت الشبكة:

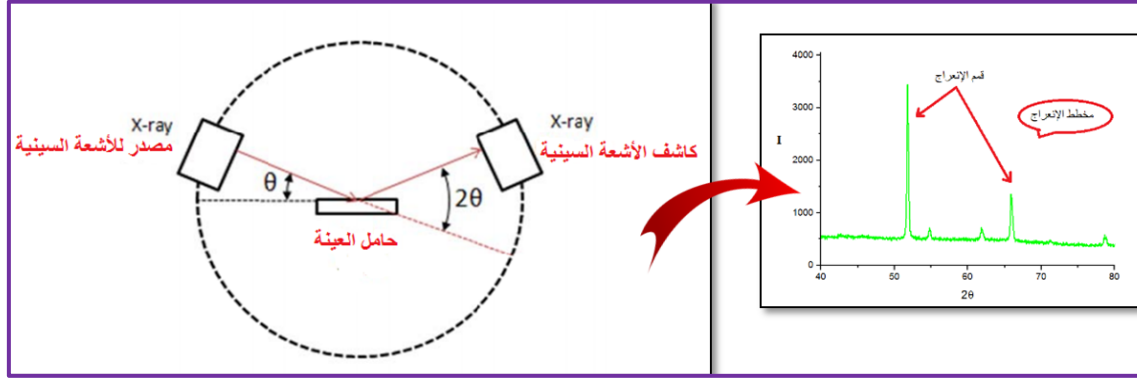
في حالة التركيب المكعبي مثلاً حيث (c, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية، و (c=b=a) يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [22]:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots(5-II)$$

II-3-2-3-6 جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffraction) كما هو موضح في الشكل (8-II)، و التي تمثل

شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات، في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز (PROTO MANUFACTURING) الموضح في الشكل (9-II) [23] و هو من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) المتواجد في بمخبر استغلال و تميمين المصادر الطاقوية الصحراوية على مستوى كلية العلوم الدقيقة في جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي.



الشكل (8-II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [24].



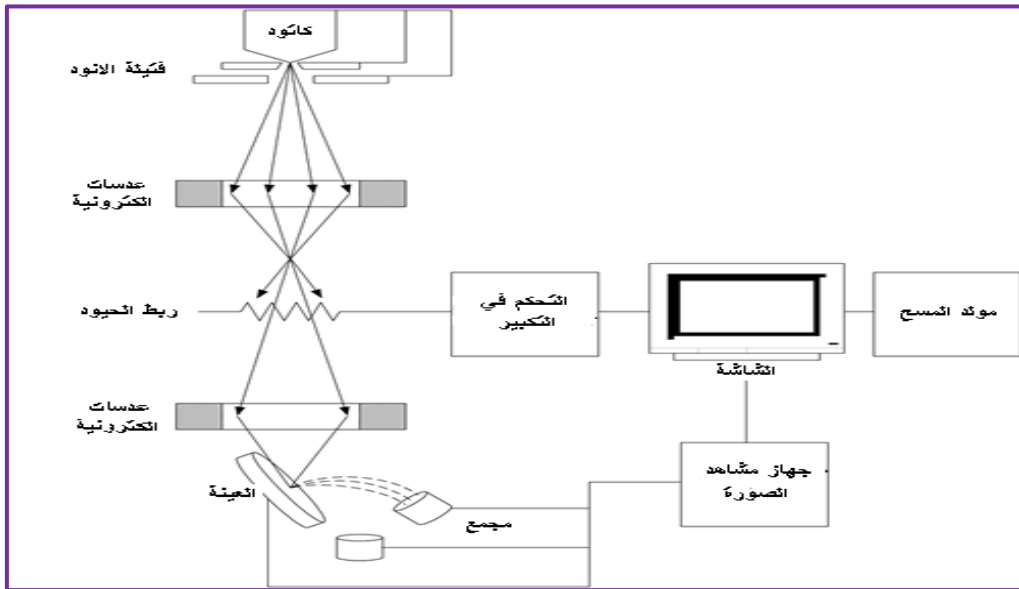
الشكل (9-II): جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم.

3-II-3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو تقنية مجهرية إلكترونية قادرة على إنتاج صور عالية الدقة لسطح عينة باستخدام مبدأ تفاعلات المادة مع الإلكترونات. وكذلك يمكنه توفير معلومات عن التركيب الكيميائي للجسم الصلب. فهو أداة مهمة جدا و يستخدم في العديد من المجالات كعلم الأحياء والكيمياء والمعادن والطب والجيولوجيا ... [25].

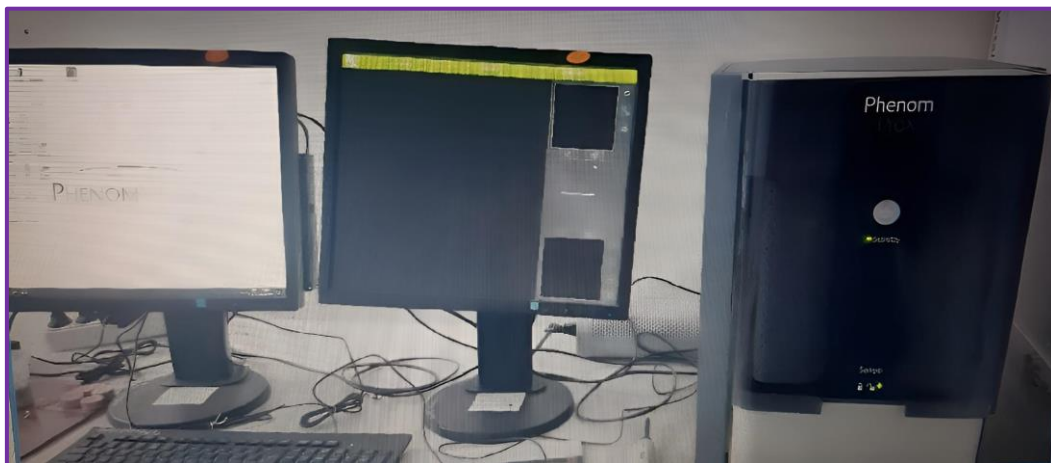
ويستخدم المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة تفاصيل السطح الخارجي للمعدن أو المركب و إحدى هذه الصور موضحة في الشكل (10-II) أي أن المجهر الإلكتروني الماسح يعتمد على انبعاث الإلكترونات من

سطح العينة وهي ما تعرف بإسم الإلكترونات الثانوية الناتجة عن ارتطام الإلكترونات الأولية بذلك السطح و الإلكترونات الثانوية هي التي تكون الصورة باستخدام نظام العدسات [26].



الشكل (II-10): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح [26].

جهاز ال SEM الذي استعمل لتشخيص العينات المدروسة هو من نوع (PHENOM) الموجود على مستوى مخبر الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمة لحضر بالوادي كما هو في الشكل (II-11).



الشكل (II-11): جهاز ال SEM المستخدم.

II-3-4 مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX):

مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية والتي يرمز وهي الأحرف الأولى (EDX) أو (EDS) وهي الأحرف الأولى للاسم الإنكليزي (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) وهي تقنية تحليلية تستخدم من أجل تحديد النسبة المئوية الكتلية (Wt%) والذرية (At%) للعناصر المكونة لعينة ما.

II-3-4-1 مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDX) :

تعتمد هذه التقنية على الأشعة السينية المميزة التي تنبعث من العناصر المكونة للعينة والتي تظهر نتيجة التفاعل بينها وبين الجسيمات المشحونة يمكن من خلال ذلك معرفة التركيب الذري للعينة، حيث تظهر قمم مميزة في طيف الأشعة السينية بسبب بنية الذرة المميزة لكل عنصر. للحصول على الأشعة السينية المميزة يتم إثارة الذرة بإطلاق حزمة من الإلكترونات أو بإشعاع أشعة سينية عليها. ينتج عن ذلك إلكترونات تنطلق من المدارات الداخلية للذرة مما يؤدي الي حدوث حالة عدم استقرار وشغور الكتروني يملأه الكترون اخر من المدارات العليا، يتحول الفرق الطاقي الناتج إلى إشعاع سيني من الذرة بطاقة تتناسب مع هذا الفرق الطاقي وهو مميز لكل عنصر كيميائي [27].

مراجع الفصل الثاني

المراجع العربية

- [1] و. بن علي "توليف وتوصيف بعض المركبات المشتقة من مادة البيروفسكايت ذات الأساس الحديدي" أطروحة دكتوراه، جامعة الوادي، الجزائر، 2024 .
- [2] م. نيد، "تحضير ودراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [5] د. نسيب، ص. بيه "تحضير ودراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم" مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2021.
- [6] ز. زين، ب. عوين، "تشخيص المركب الفائق الناقلية $Bi_{2-x}Ce_xSr_xCaCu_2O_8$ المحضر بطريقة بيثيني"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2020.
- [11] ز. دوغة، ن. خاوه، ش. طلاب، ن. عنانو، ع. بن عبدالله "دراسة الخصائص الجديدة للمواد النانوية للمركبات بطريقة الكيمياء الخضراء"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2023.
- [12] احمد علي، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (cd-cro)" الرقيقة - كلية العلوم - جامعة ديالي رسالة ماجستير.
- [13] ع. س. أبو المجد، "التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة لمكتبات الجامعي العدد 45، ص 26-45.
- [14] مشري خولة، مذكرة ماستر: "دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللاتيوم La ومرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [16] ب. م. برو، ف. م. بالزحيلي، ف. م. الأحمد، "توصيف نوعيات الأشعة المستخدمة في الأشعة السينية التشخيصية"، و ا ت د ع . 1042 سوريا كانون الأول. 2013.
- [17] أ.د. محمود نصر الدين " الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها " الهيئة العربية للطاقة الذرية تونس، ص 14. 2008.
- [18] ج. بولص الزكيمي، "تحضير و توصيف طلاء من أكسيد الألومنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول -هلام"، رسالة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا، جامعة العراق، 2014 .
- [21] م. شهاب احمد، "تأثير السمك والتلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ZnO:Al"، مجلة (29) علوم الرافدين، المجلد 27، العدد 1، ص 290-306، (2018).
- [22] س. سلمان جواد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، "تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالي، الحجم 10، العدد 3، (2014).

- [24] ع. دقة، ط. مصباحي، " تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) " ، مذكرة تخرج ماستر اكايمي، جامعة الوادي، 2017.
- [25] حازم فلاح كسيك . " الميكروسكوبات الالكترونية" ، اصدارات شبكة الفيزياء التعليمية ، جامعة الازهر. <https://books-library.net/free-1001432057-download> بغزة 2013.
- [26] أ. سليمان، "مساهمة في دراسة طبقات معدنية رقيقة من مركب تيتان مرسبة على مساند فولاذية" ، مذكرة ماجستير ، ورقلة ، الجزائر .

المراجع الأجنبية

- [3] N.B.Mahmood," Preparation and Characterization of Ferroelectric Compound Like $BaxSr_{1-x}TiO_3$ ", MSc, Department of physics, College of Science, Al-Nahrain University, 2012
- [4] J. Benard, "MÉTALLURGIE GÉNÉRALE ", Ed-Masson et Cie, P. 538 (1969)
- [7] N. Boussouf, M-F. Mosbah, F. Bouaicha, F. Benmaamar and A. Amira Journal of Physics. Conference, series 97, 012262 (2008) .
- [8] S. Sakka, " handbook of sol–gel science and technology: Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products ", Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, (2005)
- [9] Y. A. Mohamad, "Synthesis and spectroscopic characterization of GGG nanocrystals, doped with neodymium and chromium for high power solid state lasers", Doctoral thesis, Higher Institute for Applied Science and Technology, Damascus, Syria (2016).
- [10] M.S.Ndjimi et all," Eco-Friendly synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extracts of Different Types of Dates (Phoenix Dactylifera) Grown in the Oases of Southern Algeria",Tob Regul Sci.2023;9(1):5345-5361.
- [15] 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] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, (1986).
- [20] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", Mémoire de Magistère, Universit Mentouri - Constantine, Algérie (2010).
- [23] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A.Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De

Zinc (ZnO)Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating ", Afrique Science , Vol06(1), 29- 37,(2010).

[27]Joseph Goldstein" Scanning Electron Microscopy and X-Ray

Microanalysis", Springer,2017(3):47-292.

الفصل الثالث

والمسألة الأولى

العمل التجريبي

والمسألة الثانية

ومناقشة النتائج

والمسألة الثالثة

1-III تمهيد:

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير و تشخيص الطور Bi-2223 ذو الصيغة الكيميائية $(Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3Zn_xO_{10+d})$ وتحديد البنية البلورية ومعرفة تأثير كل من التطعيم والمعالجة الحرارية على بنيته، حيث يتضمن هذا الفصل شرحا مفصلا لطريقة دراسة و تحضير ناقل فائق الناقلية مطعم بأكسيد نانوي بطريقة محلول-هلام بالتحديد طريقة بيتشيني المعدلة، ثم تشخيص ودراسة التغيرات التي تحدثها إضافة عنصر أكسيد الزنك (ZnO) بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، تليها عملية التحسين باستعمال برنامج jana2006 ومعاينة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ليتم بعد ذلك عرض ومناقشة النتائج المتحصل عليها.

2-III العمل التجريبي:**1-2-III تحضير العينات:**

العينات المدروسة للمركب $(Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3Zn_xO_{10+d})$ و المعروف بالطور Bi-2223 والتي تم تحضيرها باستعمال طريقة محلول-هلام وبالتحديد طريقة بيتشيني المعدلة انطلاقا من المواد الأولية المتمثلة في نترات وأكاسيد وسترات العناصر الكيميائية المكونة للمركب وهي:



وبنسب إضافة مختلفة $x=0; 1; 2$.

وقد اتبعنا المراحل التالية في إعداد الطور:

1-1-2-III مرحلة الوزن:

تم وزن المواد الأولية للعينات باستعمال ميزان حساس من نوع (OHAUS) دقته تصل إلى $(10^{-4}g)$ كما هو موضح في الشكل (1-III):



الشكل (1-III): الأدوات المستخدمة في مرحلة الوزن.

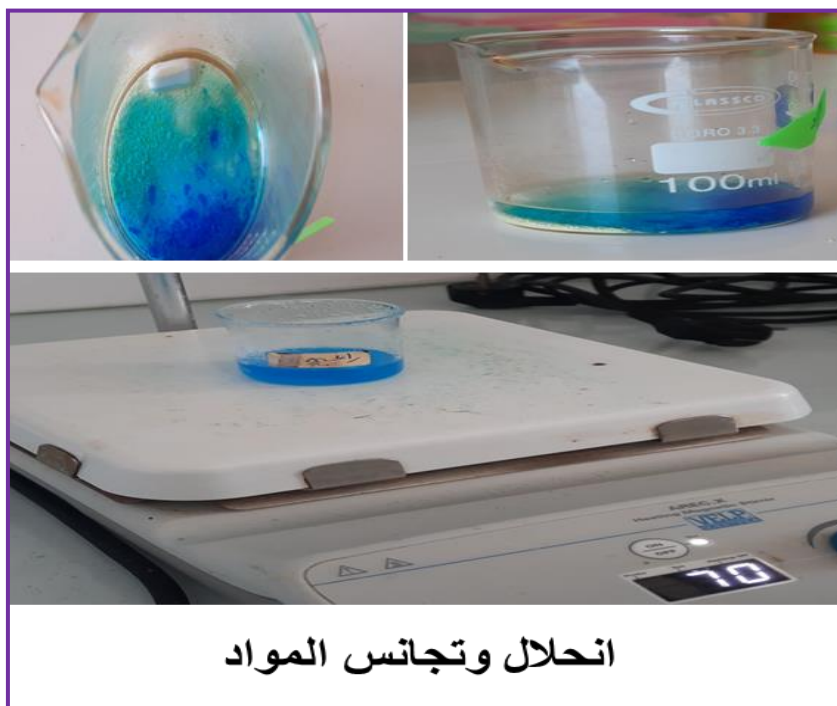
وقد تم تحضير ثلاث عينات حسب نسب التطعيم المذكورة أعلاه كما هو موضح في الجدول (1-III).

الجدول (1-III): التعريف بالعينات.

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	نسبة التطعيم x ب Zn
23Z0	$\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10+d}$	x=0
23Z1	$\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{Zn}_{0.01} \text{O}_{10+d}$	x=0.01
23Z2	$\text{Bi}_{1.6} \text{Pb}_{0.4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{Zn}_{0.02} \text{O}_{10+d}$	x=0.02

2-1-2-III مرحلة الانحلال:

بعد عملية وزن العينات يتم إضافة 30ml من حمض النتريك (HNO_3) للمحلول لإذابة نترات البزموت (Bi) في البيشر وللحصول على محلول متجانس، ويوضع البيشر فوق جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة 70°C وسرعة دوران في حدود 500tr/min لمدة زمنية قدرها 24h الى غاية الحصول على محلول متجانس لونه أزرق فاتح كما في الشكل (2-III).

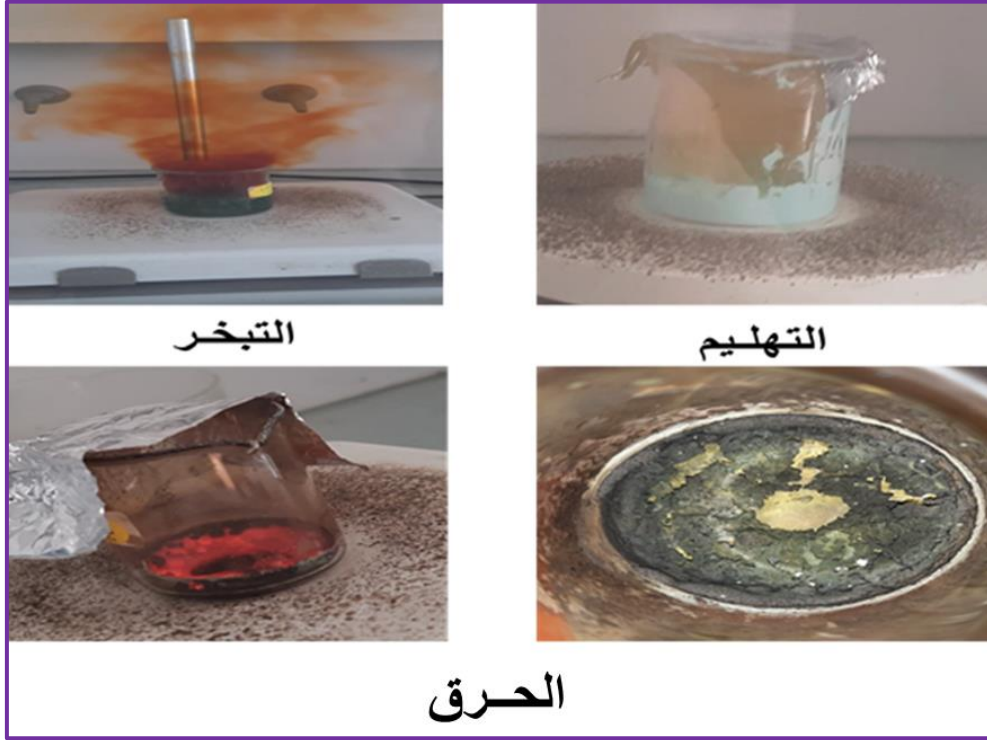


انحلال وتجانس المواد

الشكل (2-III): مرحلة الانحلال.

III-2-1-3 مرحلة التهليم والحرق:

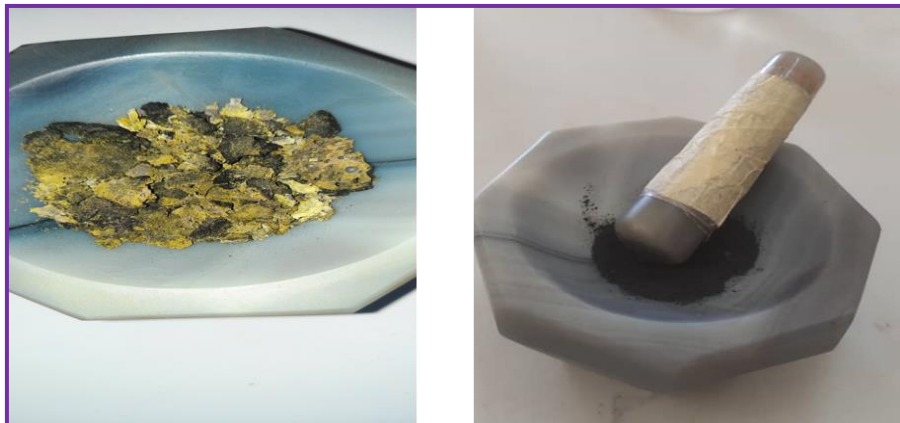
بعد اكتمال التجانس الكلي للمزيج تضاف كتل من $m(EDTA)=m(AC)=1g$ و $v(EG)=2ml$ من الإيثيلين غليكول في البيشر والذي يساعد على تسريع التفاعل وتشكل الهلام، وبعدها نرفع درجة الحرارة 10 درجات كل 10 دقائق إلى أن تصل إلى $(130^{\circ}C)$. بعد تشكل الهلام ننزع المغناطيس من ثم نقوم بتغطية البيشر بورق الألمنيوم ونقوم بحرقه برفع درجة الحرارة مباشرة حتى تصل إلى $(450^{\circ}C)$ الشكل (3-III):



الشكل (3-III): مرحلة التهليم و الحرق.

III-2-1-4 مرحلة الطحن:

بعد اتمام عملية الحرق نقوم بطحن العينات يدويا في هاون من الأغات (Agate mortar) لمدة 20min تقريبا للحصول على مسحوق متجانس كما هو موضح في الشكل (4-III):



الشكل (4-III): مرحلة الطحن.

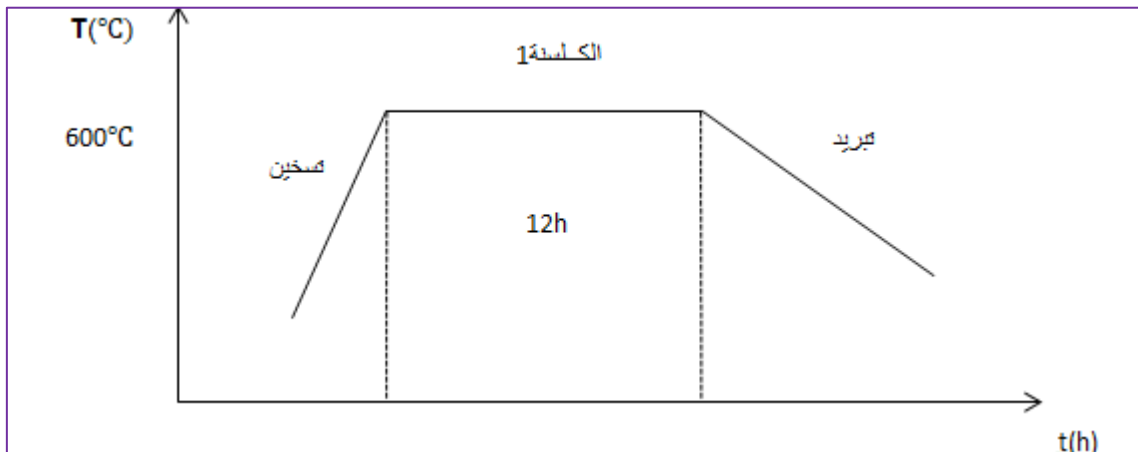
III-2-1-5 مرحلة الكلسنة:

تتم فيها المعالجة الحرارية التي تهدف إلى نزع المواد العضوية من العينات و ذلك بوضعها في فرن كهربائي من نوع (Nabertherm), كما في الشكل (III-5) و تتم عبر مرحلتين:



الشكل (III-5): الفرن المستعمل.

المرحلة 1 (الكلسنة الأولى):



الشكل(III-6):مخطط يوضح عملية الكلسنة 1.

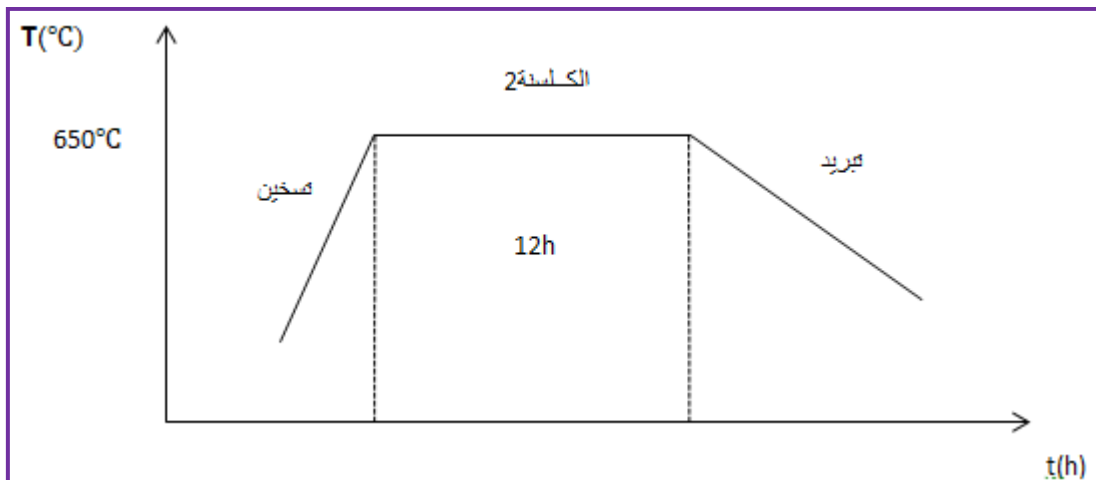
- مرحلة التقريص:

بعد انتهاء مرحلة الكلسنة 1 نقوم بطحن ثم تقريص العينات بواسطة آلة الضغط الهيدروستاتيكي من (SPECAC)، كما في الشكل (7-III).



الشكل (7-III): أدوات تشكيل الاقراص.

المرحلة 2 (الكلسنة الثانية):



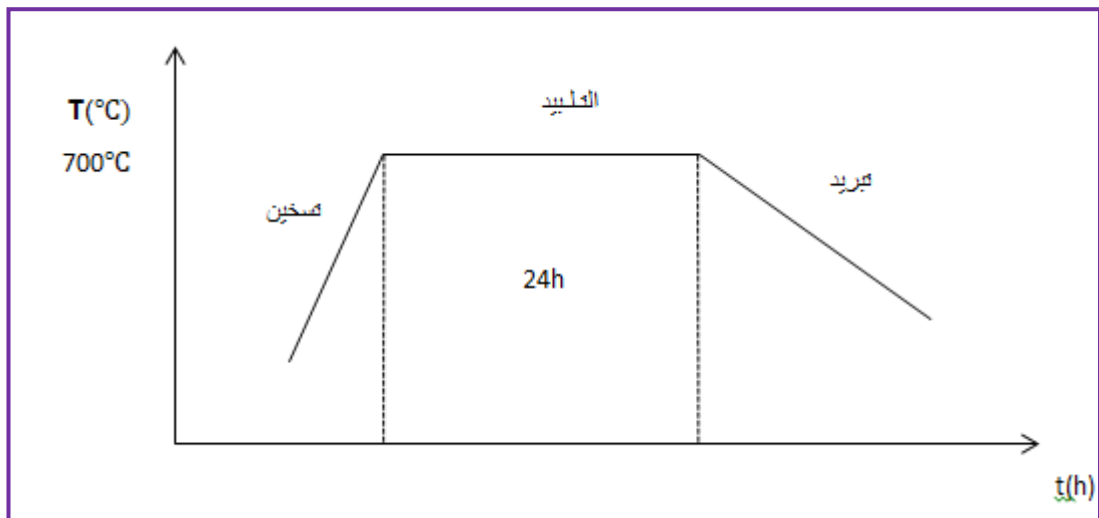
الشكل (8-III): مخطط يوضح عملية الكلسنة 2.

III-2-1-6 مرحلة التلييد:

هي مرحلة أساسية في المعالجة الحرارية، حيث تعمل على التقليل من الفجوات بين حبيبات العينة بزيادة حجمها عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة انصهار المركب المدروس. لهذا الغرض تم طحن العينات الناتجة عن مرحلة الكلسنة 2 ثم تقريصها ووضعها في الفرن. كما في الشكل (III-7) لنتحصل بعدها على العينات النهائية كما في الشكل (III-8).



الشكل (III-9): العينات بعد الكلسنة 2.



الشكل (III-10): مخطط يوضح عملية التلييد.

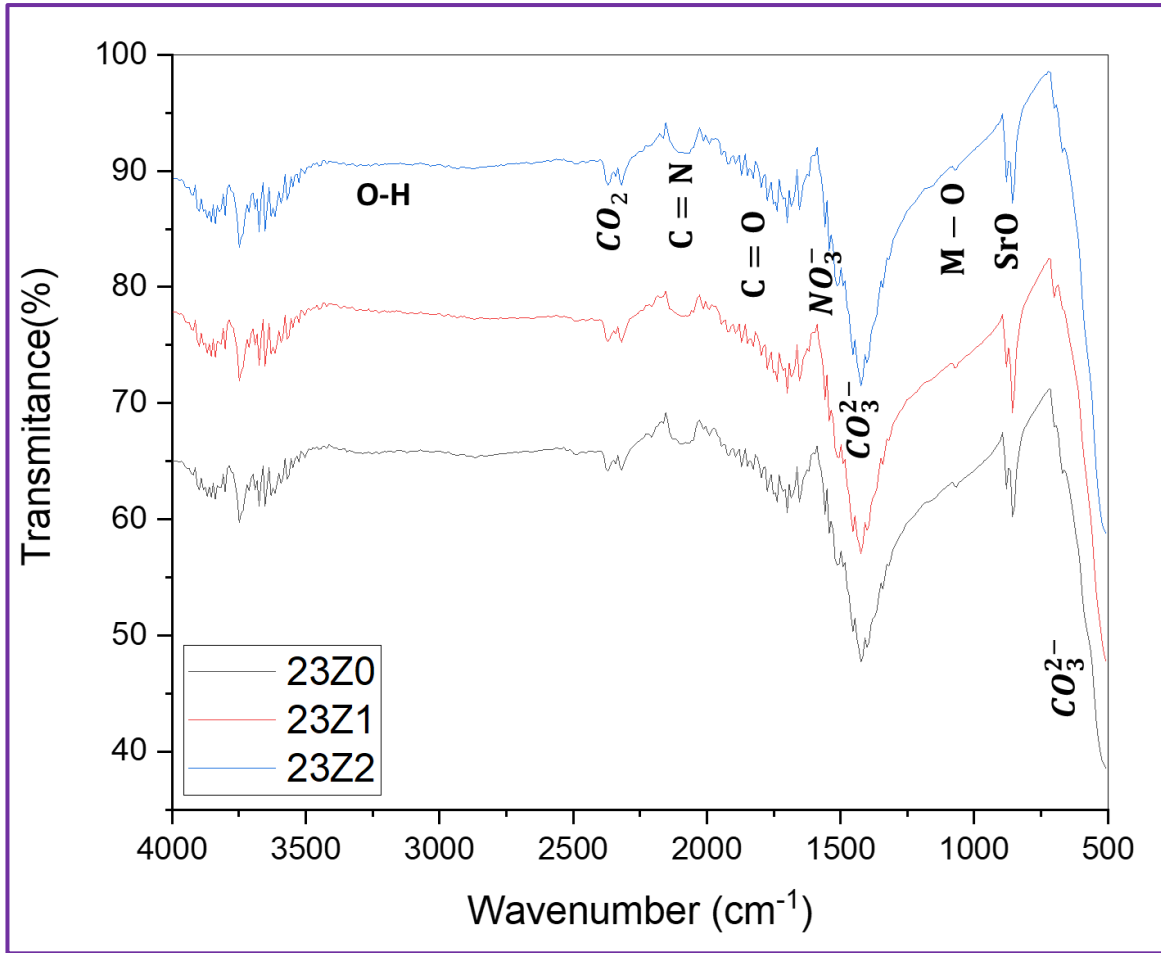
III-3 تحليل و مناقشة النتائج:

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

قصد معرفة ومتابعة آلية انتزاع المواد العضوية من العينات بداية من مرحلة الحرق إلى غاية مرحلة التليبد، ولتحديد الروابط الكيميائية الموجودة في العينات. تم استعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء في مجال العدد الموجي $[4000-500] \text{ cm}^{-1}$

في هذه المراحل تم تتبع وتحديد الروابط الموجودة في العينات المدروسة وقد مثلناها في الأشكال التالية (III-11)، (III-12)، (III-13):

• بعد الحرق:

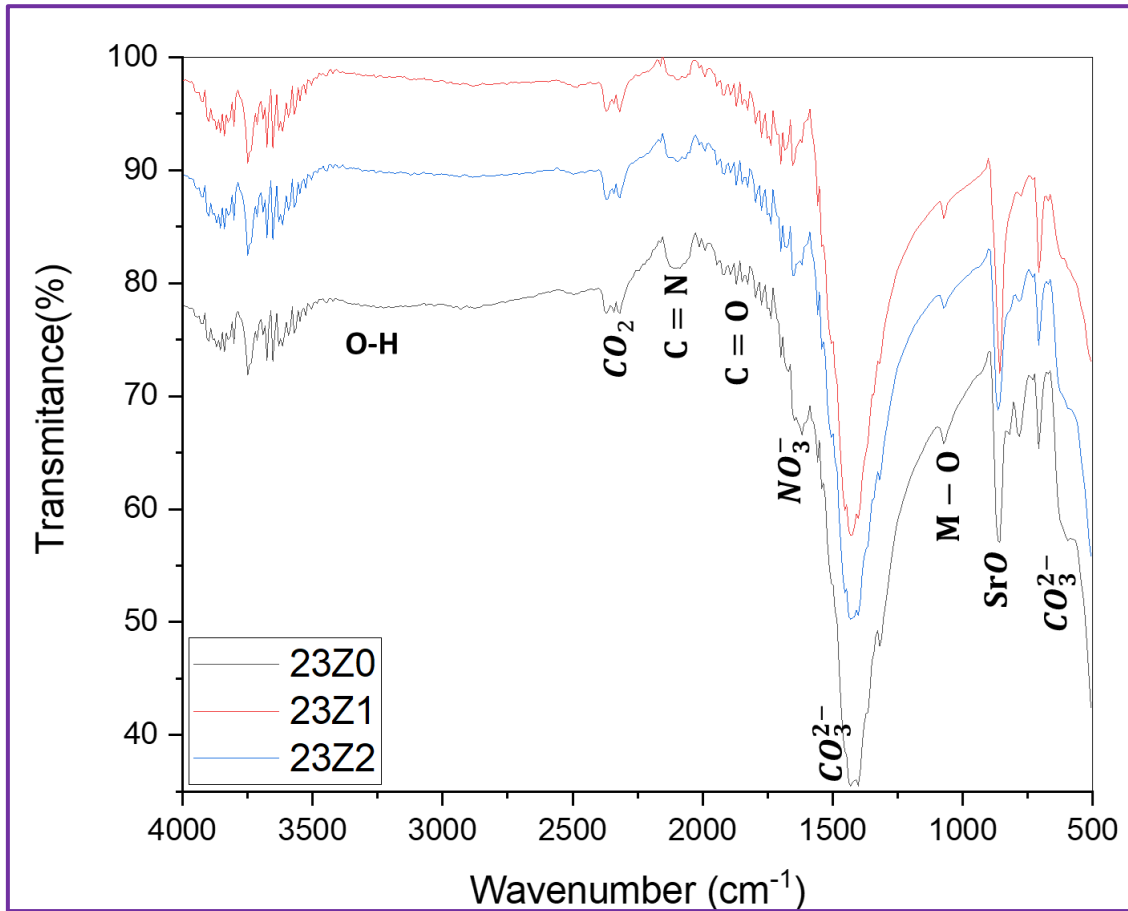


الشكل (III-11): تجميع أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الحرق.

نلاحظ من الشكل (III-11) ظهور قمم بارزة عند بعض الترددات وهذا راجع أن درجة حرارة 450°C غير كافية لإزالة المواد العضوية:

- ✓ في المجال $[3000-3500\text{cm}^{-1}]$ التي تعبر عن الرابطة **O-H** [1] وراجع الى الماء المتبقي في العينات بعد عملية الحرق.
- ✓ قمة عند 2400 cm^{-1} التي توافق الرابطة **CO₂** [2].
- ✓ قمة عند 2100 cm^{-1} التي توافق الرابطة **C=N** [2].
- ✓ قمة عند 1750 cm^{-1} التي توافق الرابطة **C=O** [2].
- ✓ قمة عند 1550 cm^{-1} التي توافق الشاردة **NO₃⁻** [2].
- ✓ قمة عند 1077 cm^{-1} التي توافق الرابطة **M-O** [3].
- ✓ قمة عند 850 cm^{-1} والتي توافق الرابطة **Sr=O** [3].
- ✓ قمتين عند 500 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} التي توافق الشاردة **CO₃²⁻** [3].

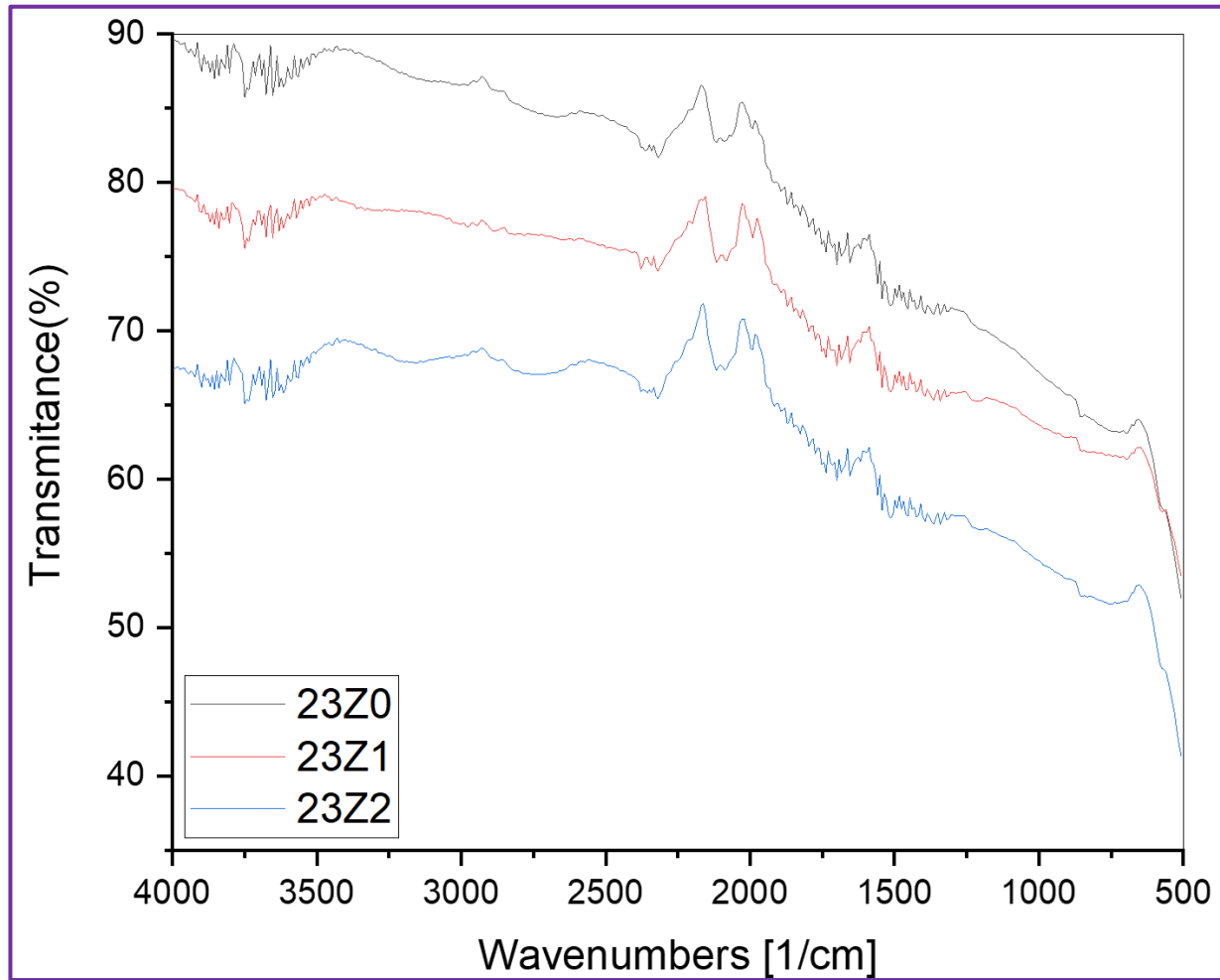
• بعد الكلسنة الأولى :



الشكل (12-III): تجميع أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية الكلسنة الأولى.

من الشكل (12-III) نلاحظ تناقص في تواجد العناصر العضوية وهذا راجع إلى زيادة درجة الحرارة حتى $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

• بعد التليد:

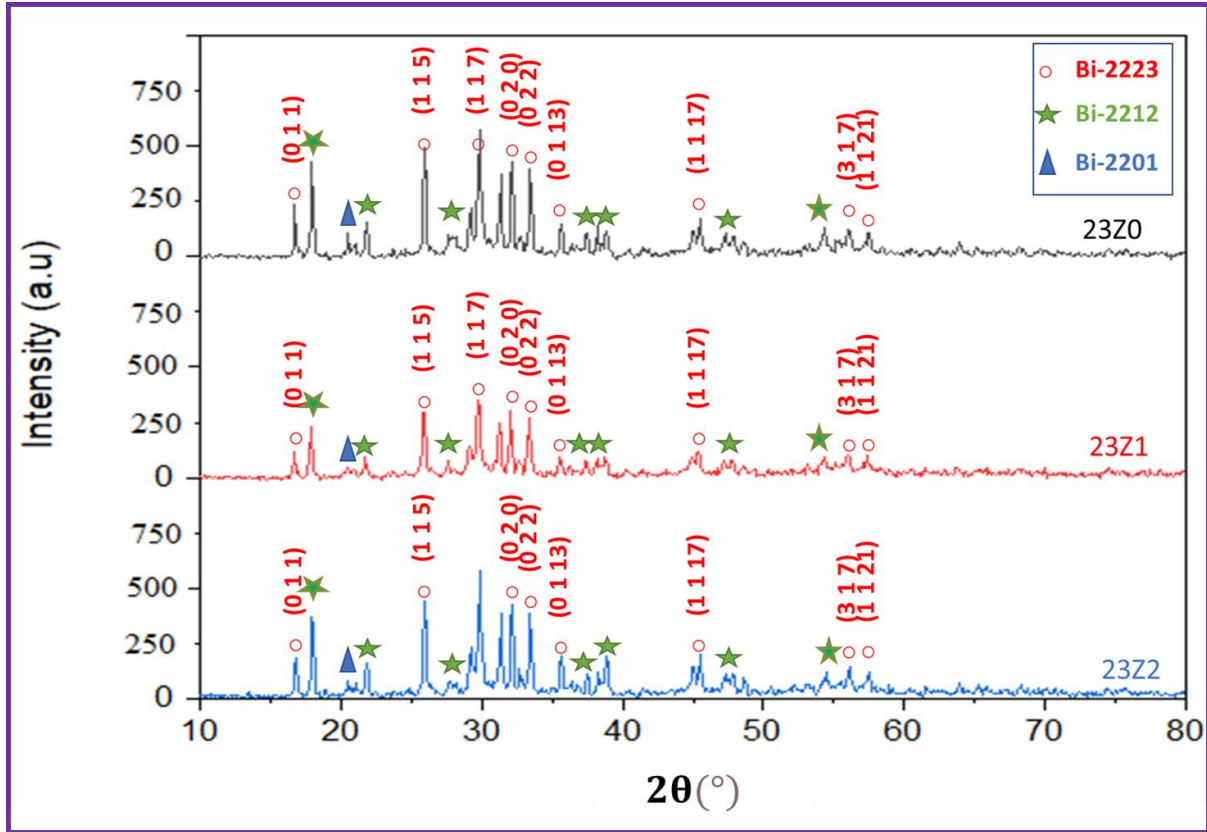


الشكل (13-III): تجميع أطيف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية التليد.

من الشكل (13-III) نلاحظ اختفاء كافة المواد العضوية بعد عملية التليد وهذا راجع إلى ارتفاع درجة الحرارة حتى 700°C ، مما يعني نقاوة المركب من المواد العضوية.

III-3-2 نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX):

تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة الخصائص البنيوية للعينات (23Z0,23Z1,23Z2) وتتبع الأطوار الموجودة فيها بواسطة برنامج High score plus [6]، وتحسين الثوابت الشبكية a ؛ b ؛ c ؛ α ؛ β ؛ γ وكذلك مركبات شعاع التموج q . بواسطة برنامج Jana2006 [5]. يبين الشكل (III-14) مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية.



الشكل (III-14): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية.

بينت نتائج الأشعة السينية للعينات (23Z2,23Z1,23Z0) الموضحة في الشكل (III-14) أن الطور ذو البنية المعينية القائمة هو الطور الغالب بنسبة كبيرة في جميع العينات مع حضور الطورين الإضافيين حيث Bi-2201 كان تواجد الأخير بأقل نسبة، ويجدر الإشارة إلى أن في مثل هذه المركبات من الصعب جدا التخلص من هذه الأطوار الإضافية [4].

III-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 استعمال البرنامج الذي يعالج المركبات التي تمتلك خاصية التموج في بنيتها البلورية، وهو برنامج Jana2006 [5]. والذي يعتمد على إدخال القيم الخاصة لطيف إنعراج قريب من طيف العينة المدروسة، ويتم هذا التحديد باستخدام المقارنة بين الطيف التجريبي والأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة البيانات في برنامج High score plus [6] مع إدخال القيم الخاصة للأطوار الشائبة وقد تم الحصول على نتائج ثوابت الشبكة المحسنة (a , b , c) لكل الأطوار مع تحديد مركبات شعاع التموج q بالاعتماد على الدالة Pseudo-Voigt لوصف شكل القمم المحصل عليها في طيف

الانعراج في هذا البرنامج. وأدناه تبين الأشكال نتيجة التحسين المحصل عليها. تتوقف جودة التحسين على قيمة معامل جودة التحسين GOF والذي يحسب انطلاقا من العلاقة (1-III):

$$GOF = \frac{Rwp}{Rp} \dots\dots\dots(1-III)$$

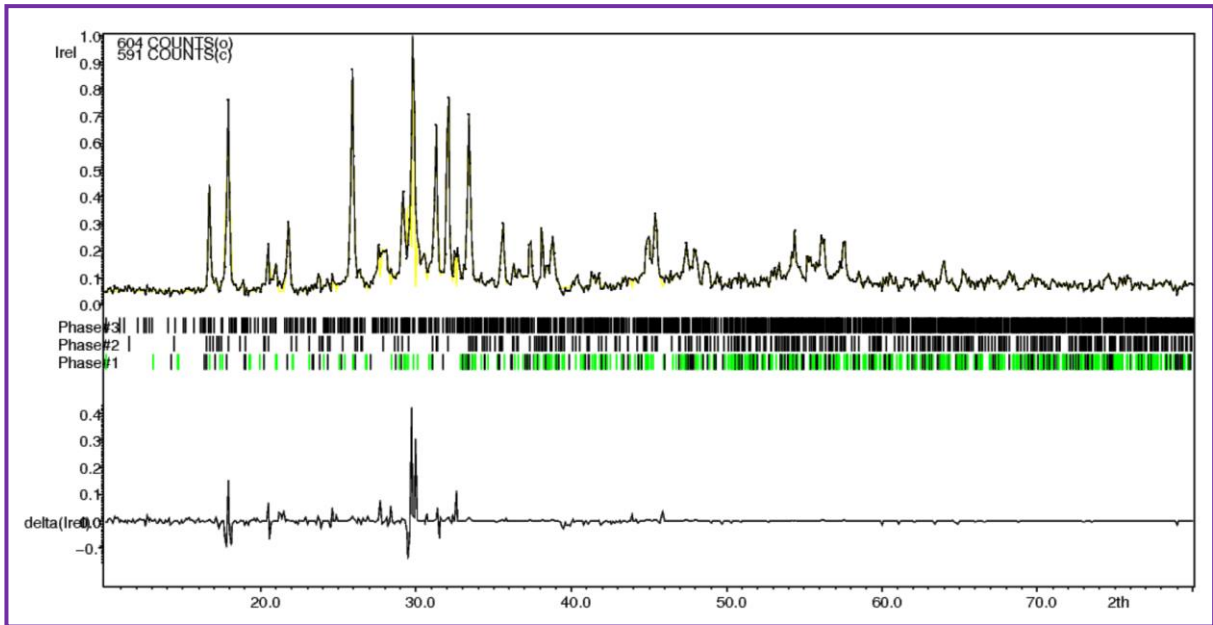
حيث:

GOF: معامل الجودة

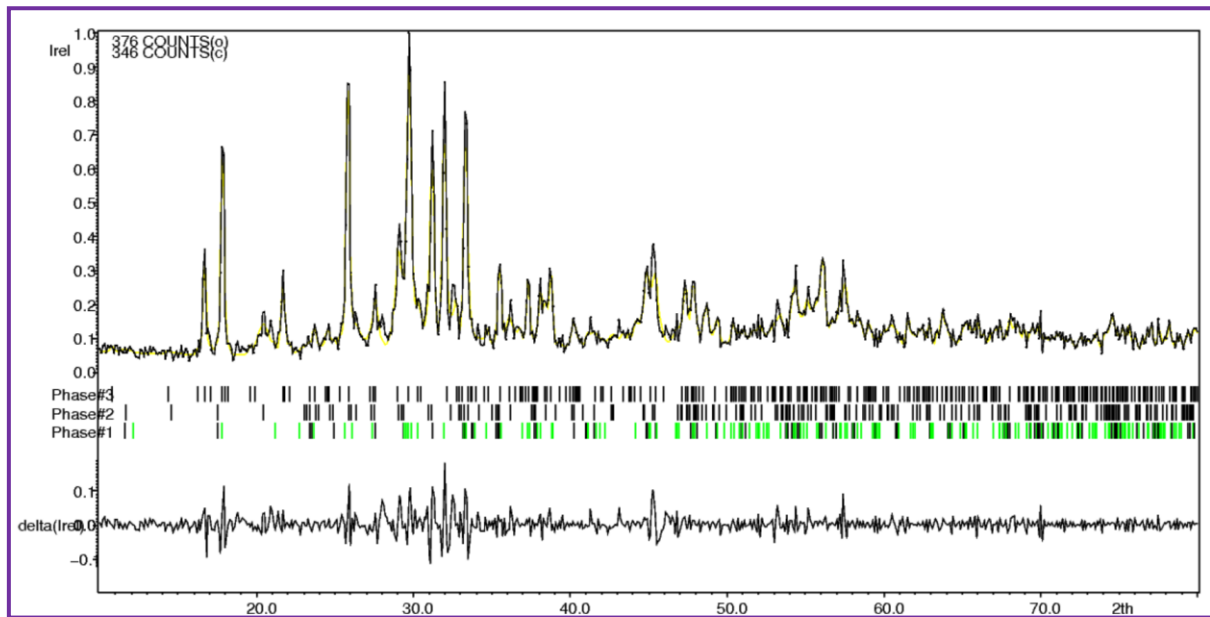
Rwp: عامل موثقية الشكل الجانبي الموزون.

Rp: عامل موثقية الشكل الجانبي.

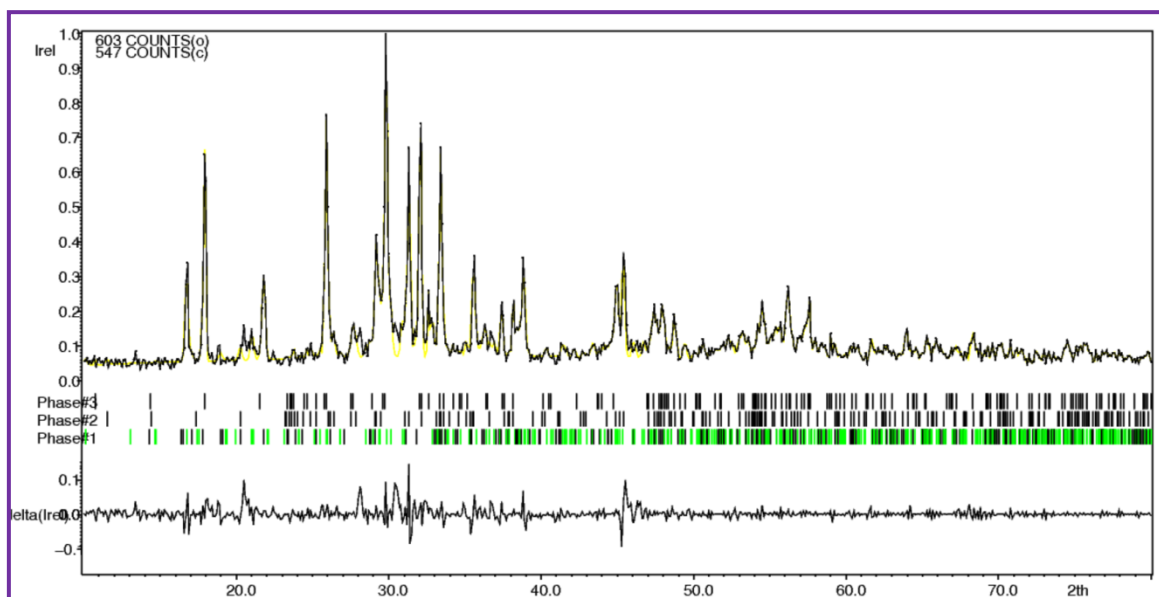
كلما كانت قيمة GOF قريبة من 1 كان التحسين جيدا [7].



الشكل (III-15): مظهر التحسين للعينة ZnO.



الشكل (III-16): مظهر التحسين للعينة 23Z1.



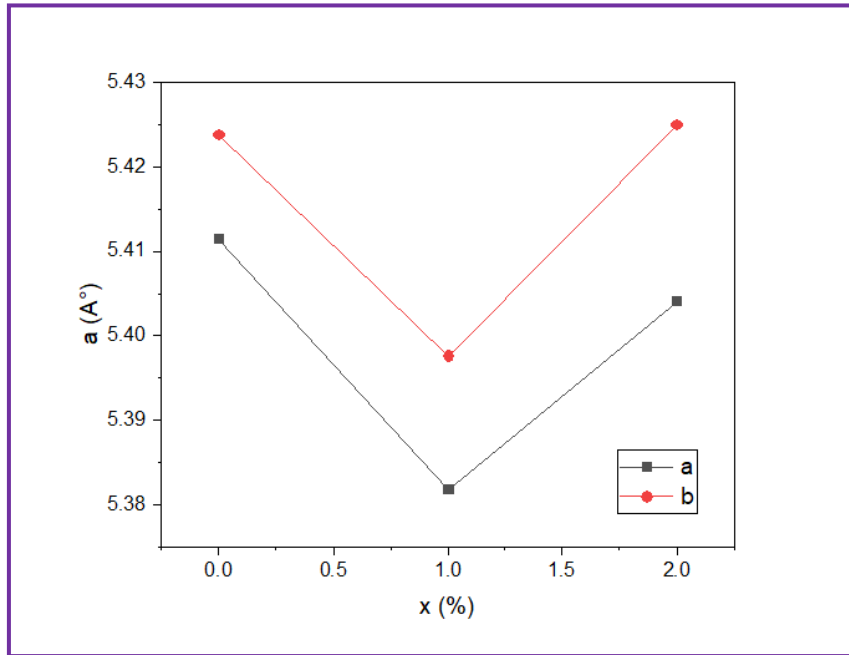
الشكل (III-17): مظهر التحسين للعينة 23Z2.

يلخص الجدول (2-III) القيم المحسنة لثوابت الشبكة البلورية وشعاع التموج وحجم الحبيبات لكل عينة من العينات المدروسة.

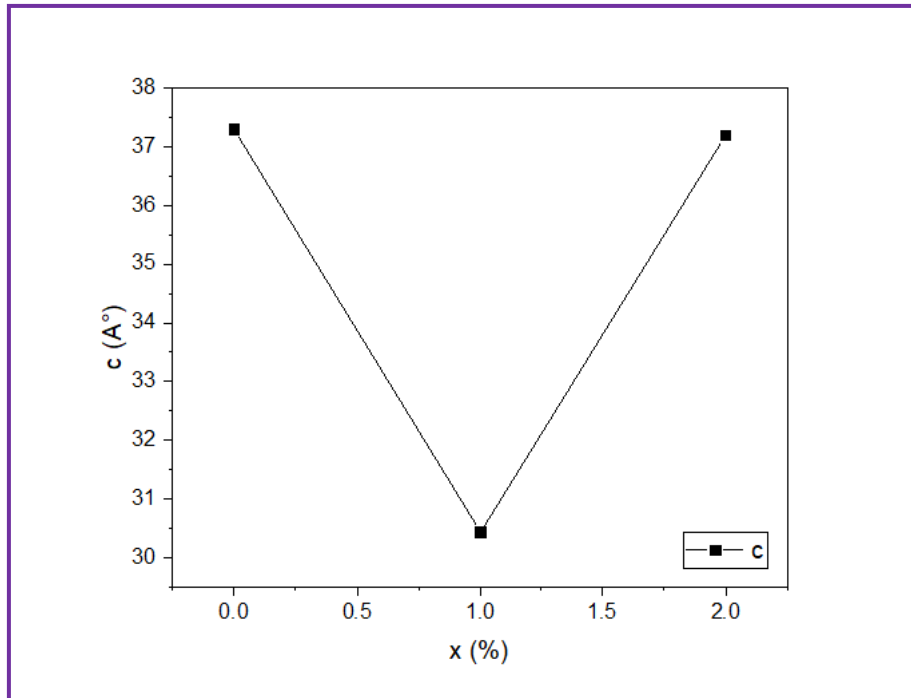
الجدول(2-III): ثوابت الشبكة المحسنة.

العينة	الطور	a	b	C	α	β	γ	$q \rightarrow$
23Z0	2223	5.41154	5.42383	37.2939	90	90	90	0.21016b*
	الزمرة الفضائية: Ammm							
	2212	5.22987	5.3597	30.6719	90	90	90	D=2.93 μ m
	2201	24.4468	5.42928	21.9295	90	105,41	90	
	GOF=1.09 Rp=5.06 Rwp=13.2							
23Z1	2223	5.38175	5.397644	30.42473	90	90	90	0.2112a*
	الزمرة الفضائية: Fmmm							
	2212	3.8601	3.8249	30.3964	90	90	90	D=0.62 μ m
	2201	5.43508	5.30871	24.6040	90	90	90	
	GOF=1.12 Rp=11.40 Rwp=15.12							
23Z2	2223	5.40412	5.42501	37.1931	90	90	90	0.2109b*
	الزمرة الفضائية: Ammm							
	2212	3.75751	3.81481	30.6490	90	90	90	D=0.86 μ m
	2201	3.80557	3.77980	24.6904	90	90	90	
	GOF=1.16 Rp=9.28 Rwp=14.07							

تبين الاشكال (18-III)، (19- III) التمثيل البياني للقيم الموجودة في الجدول (2-3)



الشكل (18-III): منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b بدلالة نسبة التطعيم x.(ZnO).



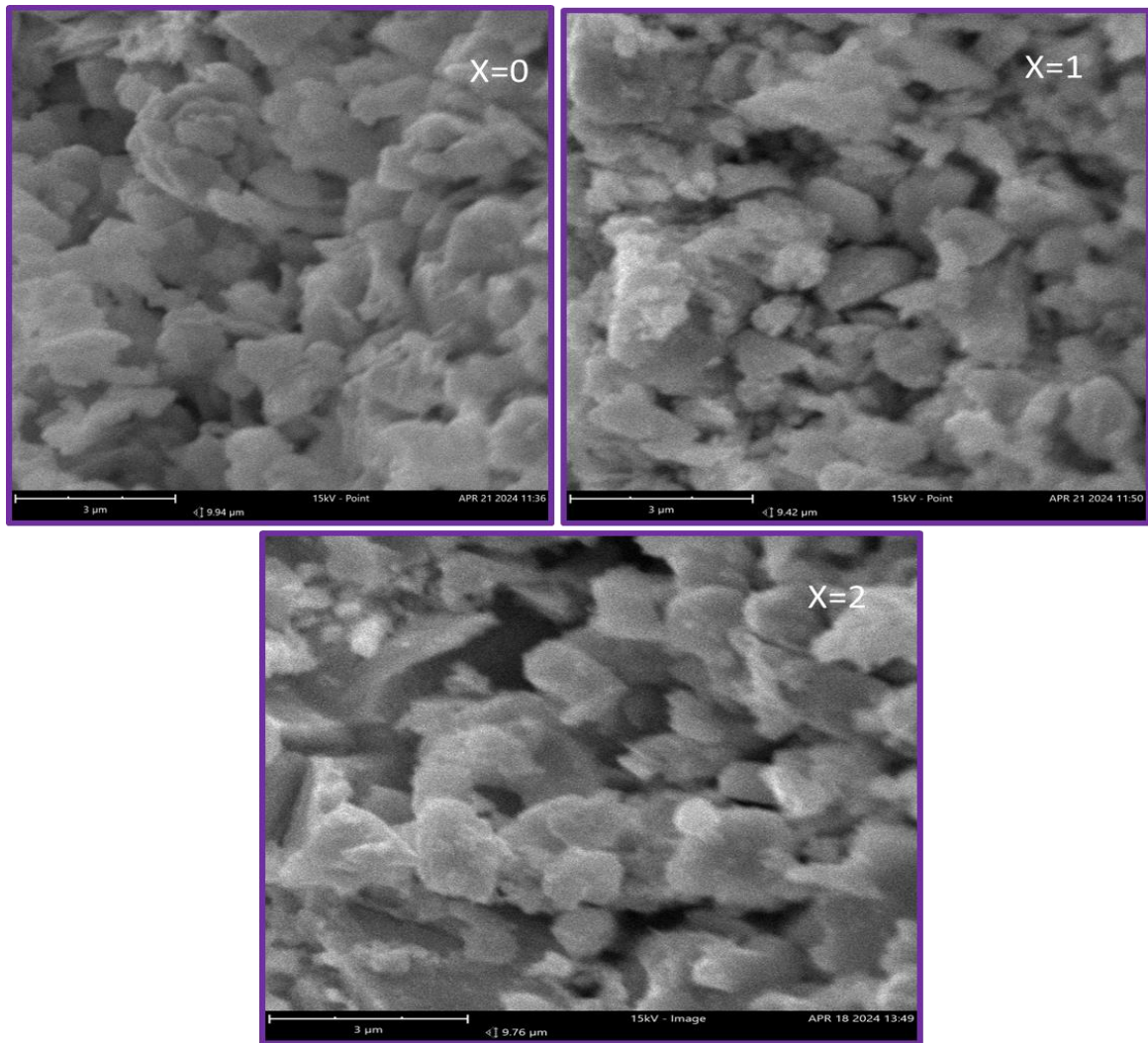
الشكل (19-III): منحنى تغيرات الثابت c بدلالة نسبة التطعيم x.(ZnO).

نلاحظ من خلال المنحنيات تناقص سريع في الثوابت الشبكية في المجال $x \in [0.00-0.01]$ وحدوث انكماش للخلية الأساسية وهذا راجع إلى أن Zn يأخذ موضع Ca لأن $R_{zn}(0.6\text{\AA}) < R_{ca}(1\text{\AA})$ [8].

وفي المجال $x \in [0.01-0.02]$ نلاحظ زيادة سريعة في الثوابت الشبكية وعودة الخلية إلى شكلها الأساسي (تمدد) مع وجود ترتيب بسيط في الحجم (زيادة)، ويعود إلى أن أغلب Zn أخذ مواضع الإضافة.

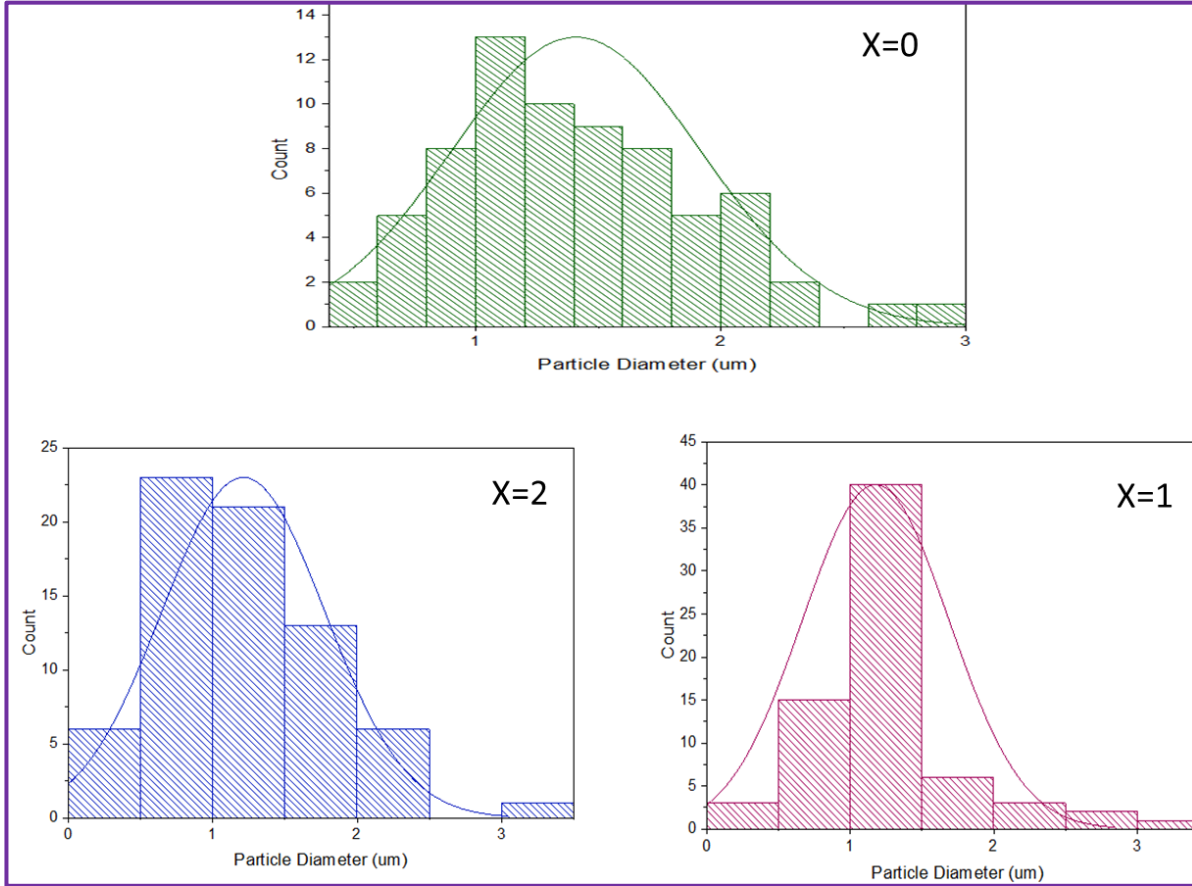
III-3-3 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

قصد فحص البنية المجهرية لحبيبات العينات وتحديد حجمها المتوسط، تم استعمال تقنية المجهر الإلكتروني الماسح. حيث يتبين من صور الشكل (III-20) أن الحبيبات تتمتع ببنية مجهرية مسطحة وهذا راجع للبنية البلورية الطباقية للطور Bi-2223، وحجم حبيبات ظاهري متماثل بالنسبة لجميع العينات وهذا يبين أن لإضافة الأكسيد النانوي المضاف لا يؤثر على حجم الحبيبات.



الشكل (III-20): صور الـ SEM للعينات النهائية.

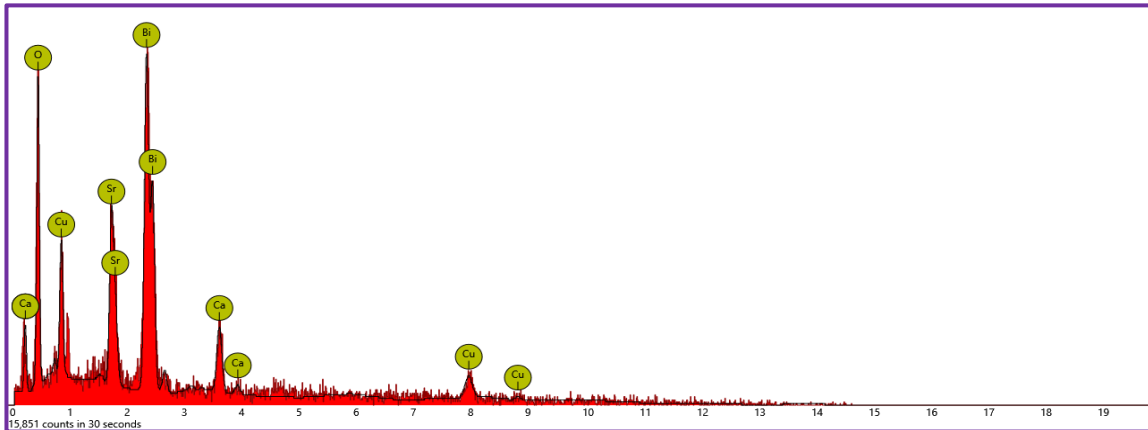
اعتمادا على برنامج Image J تم رسم مدرج تكراري يمكن من خلاله استنتاج توزيع حجم الحبيبات ومعرفة الحجم المتوسط التقريبي لها والمبين على الشكل (III-14)، حيث يتبين أن الحجم المتوسط للحبيبات في حدود $1.3\mu\text{m}$.

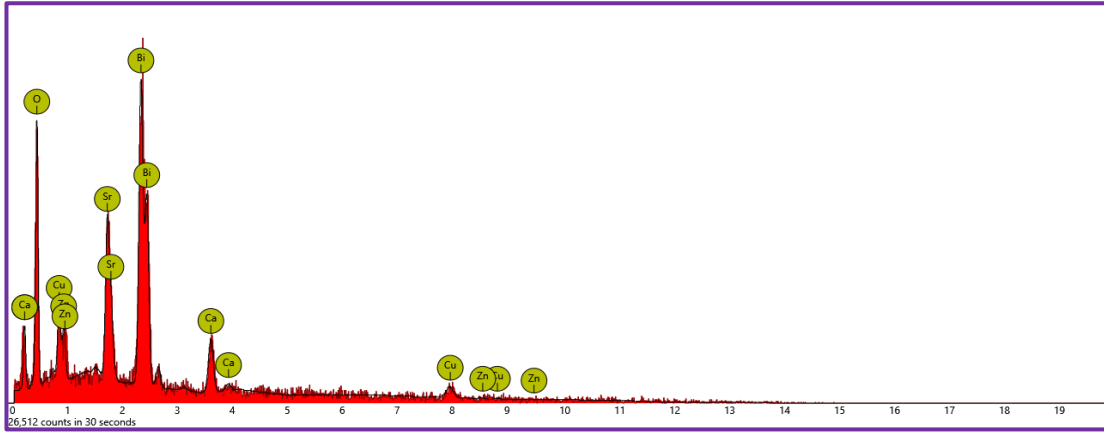


الشكل (III-21): أقطار الحبيبات للعينات النهائية.

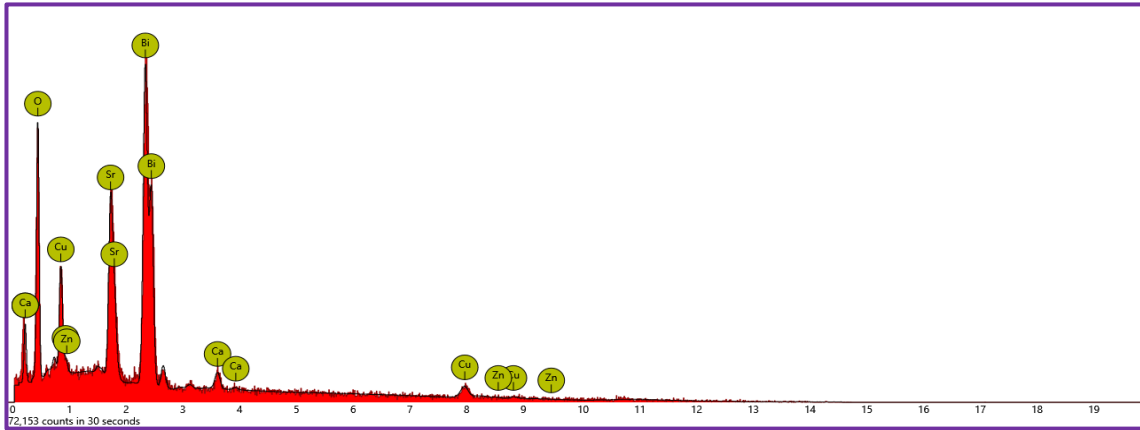
III-3-4 نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

بينت نتائج EDX التي عرضت في الشكل (III-22) أن جميع العينات التي تم تحضيرها تحتوي على العناصر المكونة للمركب فائق الناقلية، بالإضافة لعنصر الزنك الموجود في الأكسيد النانوي الذي تم تطعيم العينات به.





- ب -



- ج -

الشكل (III-22): نتائج تقنية EDX للعينات المحضرة

(أ) 23Z0 (ب) 23Z1 (ج) 23Z2

مراجع الفصل الثالث

المراجع العربية

[7] ز. زين، ب. عوين ، " تشخيص المركب فائق الناقلية $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ المحضر بطريقة بيتشيني "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.

المراجع الاجنبية

- [2] H. S. Singh and R. kumar, " Synthesis and characterization of Bi-2212 superconductor with iron oxides", Int. Jour. Scien & Eng. Res, Vol. 7, 1464-1467, 2016.
- [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 Calorimtry, 89, 595-600 ,2007.
- [4] C. Sama, M.-F. Mosbah, S. Attaf, N. Benbellat, "The effect of Ba doping Sr site on structural and superconducting properties of Bi2212 phase Physica" P. 557, 12-16 (2019).
- [5] V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, "Crystallographic computing system JANA2006: general features",z. kristallogr,229(5), 345,2014.
- [6] Malvern Panalytical, High score Suite, Powder diffraction, V. 29, S13-S18, 2014.
- [8]K. Kocaba, et all "The Effect of Zn Substitution of Ca in BiPbSrCaCuO Superconductors Sintered at 830 °C",J Supercond Nov Magn (2009) 22: 749_ 754 .
- [9] .R. D. Shannon, Acta Cryst. (1976) A32, 751-767.

المواقع الالكترونية

[1]<https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.ph> (2024-06-05).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

يندرج هذا العمل في إطار تطبيق بعض مخرجات الكيمياء الخضراء لتطعيم أطوار فائقة الناقلية وتحديد طور Bi-2223 المنتمي للنظام BSCCO و دراسة مدى تأثيره على الخواص البنيوية له. حيث تم خلال هذه الدراسة تقديم جزءا نظريا حول ظاهرة الناقلية الفائقة، ومن ثم التطرق إلى عرض وشرح مبسط لأهم الطرق التجريبية المستعملة لتحضير المركب المدروس مع التركيز على طريقة محلول-هلام وخاصة طريقة بيتشيني المعدلة.

خلال هذا العمل التجريبي تم تحضير ثلاث عينات من الطور Bi-2223 المطعم بأكسيد الزنك النانوي (ZnO) الذي تم تحضيره مسبقا بطريقة الكيمياء الخضراء إنطلاقا من تمر الدقلة البيضاء والغرس، بحيث كانت نسب التطعيم ($X = 0; 1\%; 2\%$). باستعمال طريقة محلول هلام وبالتحديد طريقة بيتشيني المعدلة، ثم تشخيصها باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، انعراج الأشعة السينية، ثم بالمجهر الإلكتروني الماسح. خلصت الدراسة حسب كل تقنية إلى النتائج التالية:

✓ مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تبين أن كل الروابط العضوية التي تظهر بعد عملية الحرق تختفي نهائيا بعد عملية التليد وهذا دليل على أن العينات نقية من كل المركبات العضوية.

✓ انعراج الأشعة السينية (XRD):

* الطور الغالب في جميع العينات هو الطور Bi-2223 مع وجود نسبة قليلة من الطورين Bi-2212, 2201.

* الحصول على الطور المدروس بعملية تليد واحدة في وقت قصير ودرجة حرارة منخفضة مقارنة بما هو معهود، مما يعني اقتصاد كبير في الطاقة.

* تغير قيمة ثابتي الشبكة a و b و c مع تغير نسبة التطعيم، و تسجيل انخفاض لقيمهم جميعا عند نسبة التطعيم $x=1\%$ والممكن إرجاعه لاحتلال أيونات الزنك مكان أيونات الكالسيوم.

✓ المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

بين أن الحبيبات تملك بنية مجهرية طبقية مسطحة، مع متوسط حجم حبيبات قدر ب $1.3\mu\text{m}$.

✓ مطيافية تشتت الأشعة السينية (EDX):

بينت تواجد العناصر الكيميائية الرئيسية المكونة للطور Bi-2223.

✓ الآفاق المستقبلية:

- إجراء القياسات الكهربائية والمغناطيسية للعينات المحضرة.
- توسيع عملية التطعيم لأكاسيد نانوية أخرى صادرة من الكيمياء الخضراء.

الملاحق

الملحق رقم 01: بطاقة مرجعية للطور Bi-2223 من أجل 0%; 1%; 2%

بطاقة مرجعية للطور Bi-2223 عند x=0%

Name and formula

Reference code: 00-042-0743

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

Chemical formula: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: A

a (Å): 5.4110
 b (Å): 5.4200
 c (Å): 37.2900
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 1093.63

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
 Inorganic
 Superconducting Material

Quality: Indexed (I)

Comments

Creation Date: 1/1/1970
 Modification Date: 1/1/1970
 Comment: *percell reflections.

References

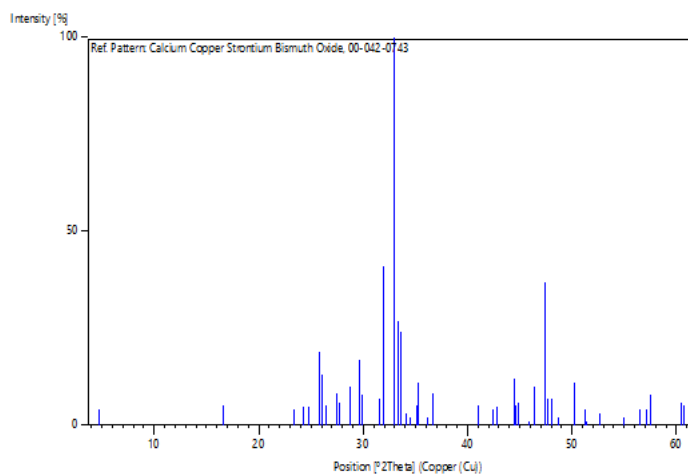
Primary reference: Namgung, C., Lachowski, E., Irvine, J., West, A., *Powder Diffraction*, **7**, 49, (1992)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	18.81000	4.694	4.0
2	0	1	1	5.35450	16.543	5.0
3	1	1	1	3.79760	23.406	4.0

4	1	1	3	3.66700	24.252	5.0
5				3.58820	24.793	5.0
6				3.45070	25.798	19.0
7	1	1	5	3.41240	26.092	13.0
8				3.37540	26.383	5.0
9				3.25270	27.398	8.0
10				3.21350	27.739	6.0
11	1	1	7	3.10780	28.702	10.0
12				3.00990	29.656	17.0
13				2.98430	29.917	8.0
14				2.82940	31.596	7.0
15				2.80030	31.933	41.0
16	0	2	0	2.71250	32.996	100.0
17	0	2	2	2.68790	33.307	27.0
18	0	0	14	2.66240	33.635	24.0
19				2.62330	34.152	3.0
20	2	0	4	2.59930	34.477	2.0
21				2.55730	35.061	5.0
22	0	1	13	2.53890	35.324	11.0
23	2	0	6	2.48030	36.187	2.0
24				2.44550	36.720	8.0
25	0	2	10	2.19470	41.095	5.0
26				2.12750	42.455	4.0
27				2.11150	42.792	5.0
28	2	0	12	2.03800	44.416	12.0
29				2.02850	44.635	5.0
30				2.01810	44.878	6.0
31				1.97690	45.866	1.0
32				1.95420	46.429	10.0
33	2	2	0	1.91640	47.400	37.0
34	1	1	17	1.90450	47.715	7.0
35	2	0	14	1.89490	47.972	7.0
36	2	2	4	1.86980	48.657	2.0
37				1.81520	50.220	11.0
38	0	3	3	1.78320	51.186	4.0
39				1.77710	51.375	1.0
40	2	1	15	1.73540	52.703	3.0
41	3	1	5	1.66790	55.012	2.0
42	3	1	7	1.62920	56.434	4.0
43	1	1	21	1.61000	57.168	4.0
44				1.60120	57.511	8.0
45	1	3	11	1.53020	60.450	6.0
46	0	3	13	1.52540	60.660	5.0

Stick Pattern



بطاقة مرجعية للطور Bi-2223 عند $x=1\%$ **Name and formula**

Reference code:	0294-047-00
Compound name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
PDF index name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Chemical formula:	$\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_x$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	F
a(Å):	5.4100
b (?):	5.4400
c (?):	30.7860
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	906.04
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion Inorganic Superconducting Material
Quality:	Blank (B(

Comments

Creation Date:	70/01/01
Modification Date:	70/01/01
Comment:	$T_c = 79 \text{ K}$.

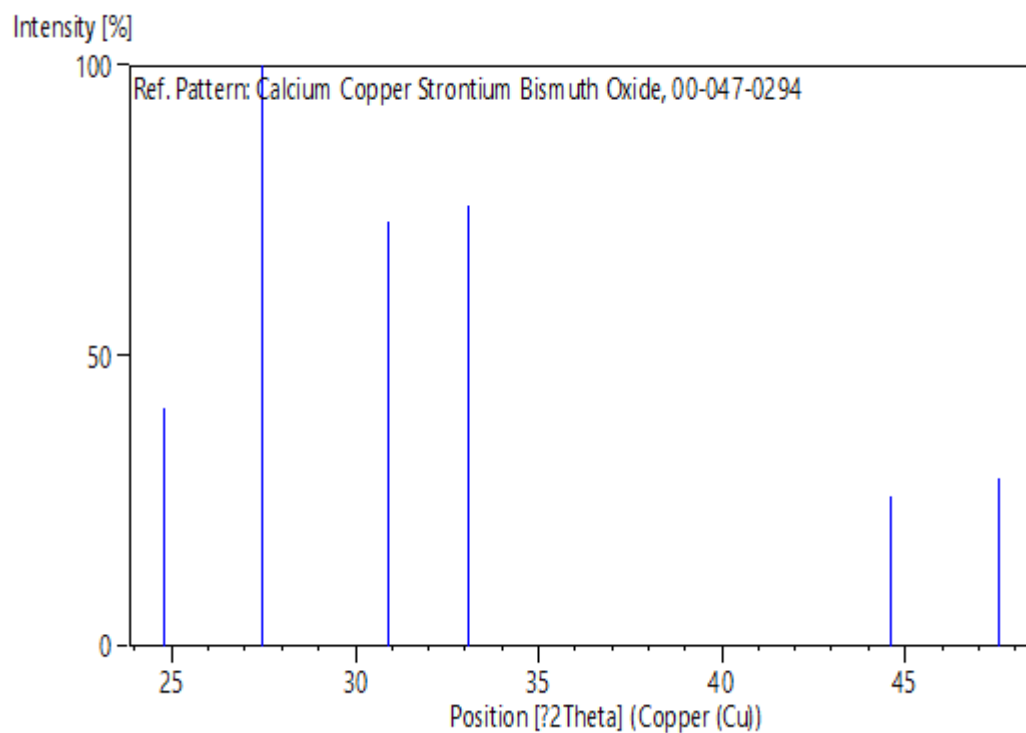
References

Primary reference:	Vaidhyanathan, L., Niraimathi, A., Majumdar, P., Rangarajan, G., Muralidhar, M., Mangapathi Rao, D., Nagabhushanam, M., Hari Babu, V. <i>Bull. Mater. Sci. (India)</i> (1991), 913, 14 .
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I	[%]
41.0	24.808	3.58600	3	1	1	1	1
100.0	27.481	3.24300	5	1	1	2	2
73.0	30.928	2.88900	7	1	1	3	3
76.0	33.077	2.70600	0	0	2	4	4
26.0	44.623	2.02900	10	0	2	5	5
29.0	47.569	1.91000	2	2	2	6	6

Stick Pattern



بطاقة مرجعية للطور Bi-2223 عند $x=2\%$

Name and formula

Reference code:	0743-042-00
Compound name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
PDF index name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Chemical formula:	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	A
a:(Å)	5.4110
b (?):	5.4200

c (?): 37.2900
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 1093.63

RIR: -

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date: 70/01/01
 Modification Date: 70/01/01
 Comment: *percell reflections .

References

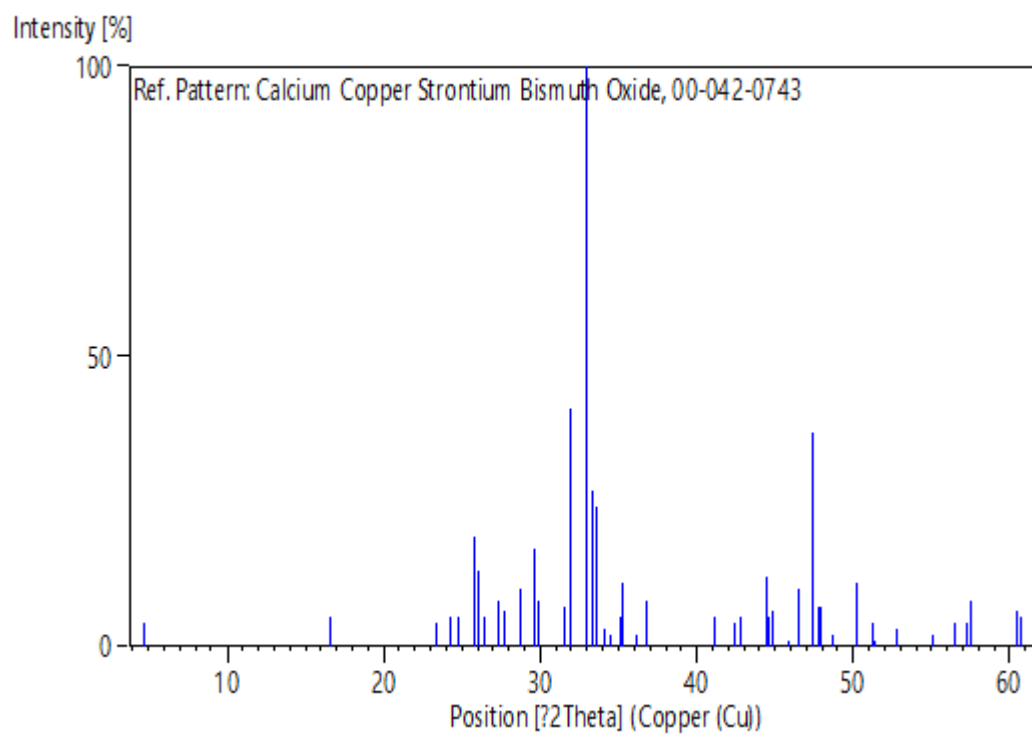
Primary reference: Namgung, C., Lachowski, E., Irvine, J., West, A. .*Powder Diffraction* .7 .
 (1992) .49

Peak list

No.	h	k	l	d [Å ²]	[Theta[deg]	I	[%]
4.0	4.694			18.81000	2 0 0	1	
5.0	16.543			5.35450	1 1 0	2	
4.0	23.406			3.79760	1 1 1	3	
5.0	24.252			3.66700	3 1 1	4	
5.0	24.793			3.58820		5	
19.0	25.798			3.45070		6	
13.0	26.092			3.41240	5 1 1	7	
5.0	26.383			3.37540		8	
8.0	27.398			3.25270		9	
6.0	27.739			3.21350		10	
10.0	28.702			3.10780	7 1 1	11	
17.0	29.656			3.00990		12	
8.0	29.917			2.98430		13	
7.0	31.596			2.82940		14	
41.0	31.933			2.80030		15	
100.0	32.996			2.71250	0 2 0	16	
27.0	33.307			2.68790	2 2 0	17	
24.0	33.635			2.66240	14 0 0	18	
3.0	34.152			2.62330		19	
2.0	34.477			2.59930	4 0 2	20	
5.0	35.061			2.55730		21	
11.0	35.324			2.53890	13 1 0	22	
2.0	36.187			2.48030	6 0 2	23	
8.0	36.720			2.44550		24	
5.0	41.095			2.19470	10 2 0	25	
4.0	42.455			2.12750		26	
5.0	42.792			2.11150		27	

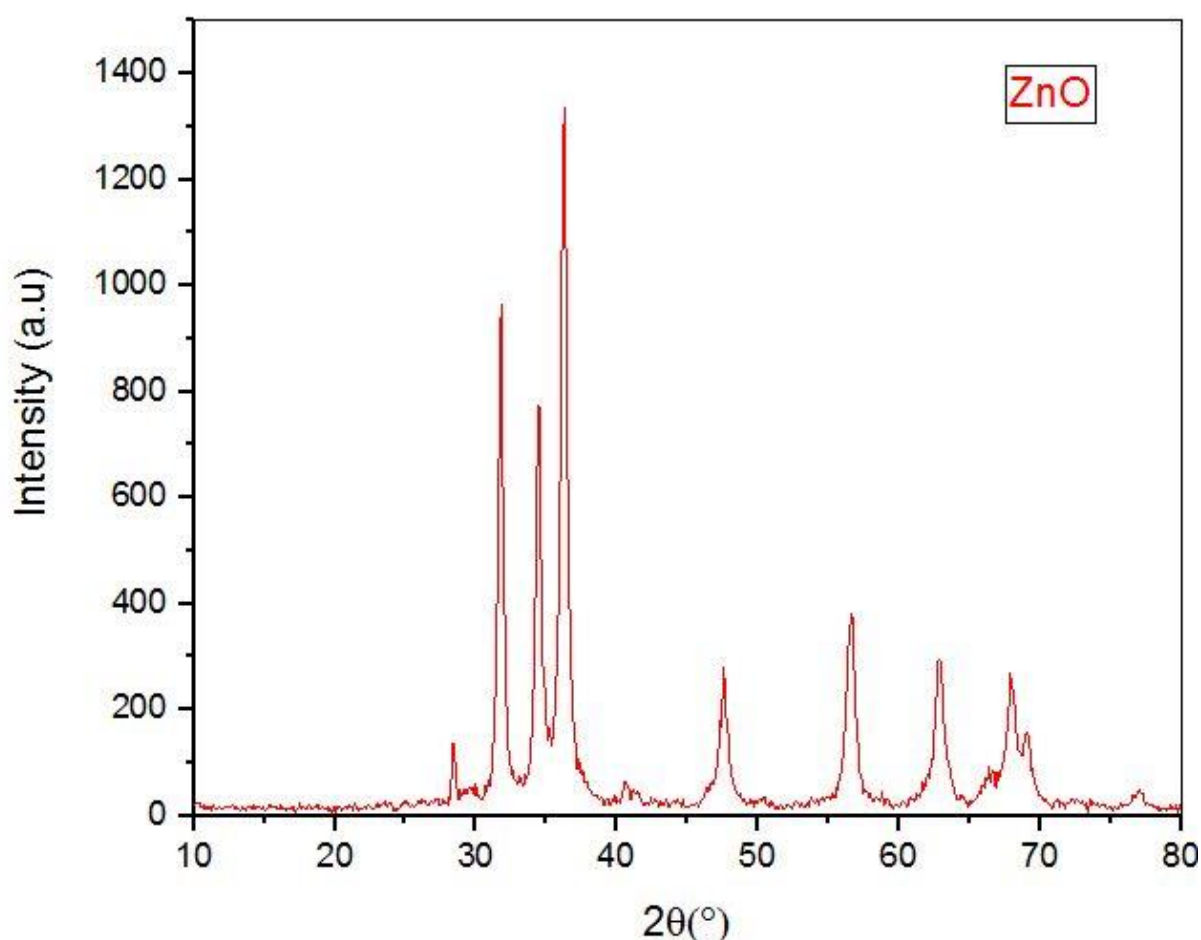
12.0	44.416	2.03800	12	0	2	28
5.0	44.635	2.02850				29
6.0	44.878	2.01810				30
1.0	45.866	1.97690				31
10.0	46.429	1.95420				32
37.0	47.400	1.91640	0	2	2	33
7.0	47.715	1.90450	17	1	1	34
7.0	47.972	1.89490	14	0	2	35
2.0	48.657	1.86980	4	2	2	36
11.0	50.220	1.81520				37
4.0	51.186	1.78320	3	3	0	38
1.0	51.375	1.77710				39
3.0	52.703	1.73540	15	1	2	40
2.0	55.012	1.66790	5	1	3	41
4.0	56.434	1.62920	7	1	3	42
4.0	57.168	1.61000	21	1	1	43
8.0	57.511	1.60120				44
6.0	60.450	1.53020	11	3	1	45
5.0	60.660	1.52540	13	3	0	46

Stick Pattern



الملحق رقم 02: طيف إنعراج الأشعة السينية والبطاقة المرجعية لأكسيد (ZnO)

طيف انعراج الاشعة السينية لأكسيد الزنك النانوي



طيف انعراج الاشعة السينية لأكسيد الزنك النانوي

بطاقة مرجعية لأكسيد الزنك (ZnO)

Name and formula

Reference code: 01-070-2551

Mineral name: Zincite, syn
Compound name: Zinc Oxide
ICSD name: Zinc Oxide

Empirical formula: OZn
Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63mc
Space group number: 186

a (Å): 3.2490
 b (Å): 3.2490
 c (Å): 5.2070
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 5.68
 Volume of cell (10⁶ pm³): 47.60
 Z: 2.00

RIR: 5.87

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Inorganic
 Mineral

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 041488
 Creation Date: 1970-01-01
 Modification Date: 1970-01-01
 ICSD Collection Code: 041488
 Test from ICSD: REF Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,
 Test from ICSD: CLAS 6mm (Hermann-Mauguin) - C6v (Schoenflies)
 Test from ICSD: PRS hP4
 Test from ICSD: ANX NO
 Test from ICSD: WYCK b2
 Calculated Pattern Original Remarks: REM M Wurtzite-type, cp. 34477
 Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-036-1451
 Test from ICSD: No R value given in the paper. (Code 51)
 Test from ICSD: At least one temperature factor missing in the paper. (C
 Additional Patterns: See PDF 01-089-0510 and PDF 01-079-2205. Electronic, optical, and
 structural properties of some wurtzite crystals.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Xu, Y.-N., Ching, W.Y., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **48**, 4335,
 (1993)

Peak list

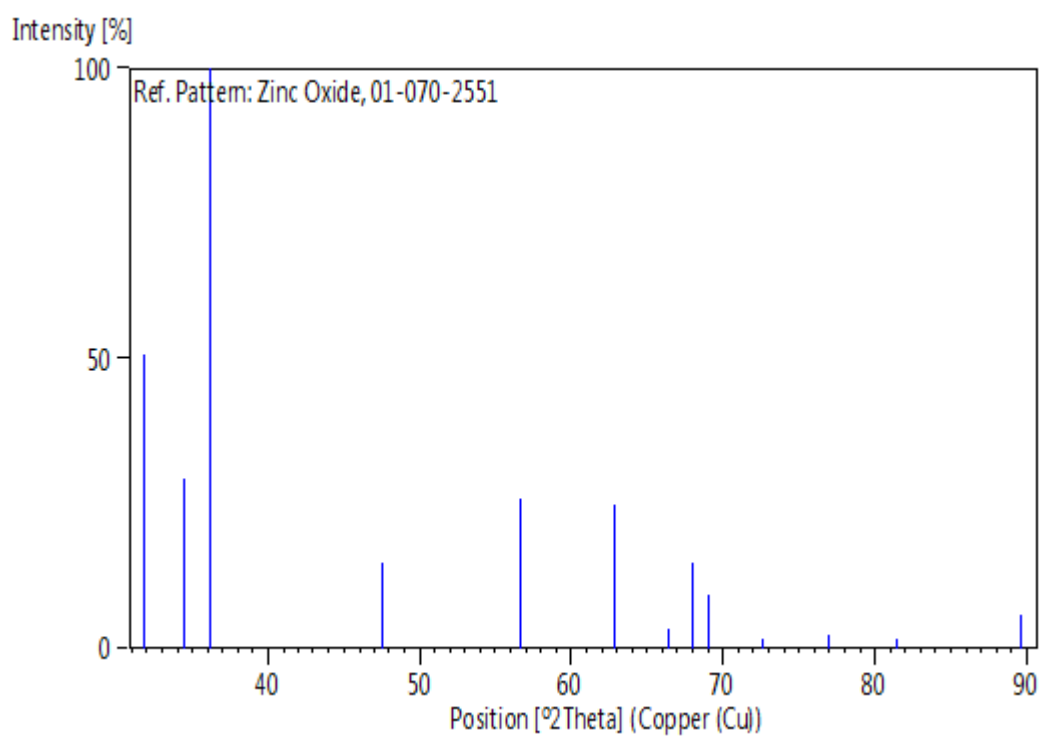
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81372	31.777	50.7
2	0	0	2	2.60350	34.420	29.4
3	1	0	1	2.47542	36.261	100.0
4	1	0	2	1.91095	47.544	14.9
5	1	1	0	1.62450	56.612	25.8
6	1	0	3	1.47722	62.859	24.9

7	2	0	0	1.40686	66.396	3.3
8	1	1	2	1.37821	67.961	14.8
9	2	0	1	1.35816	69.105	9.4
10	0	0	4	1.30175	72.561	1.6
11	2	0	2	1.23771	76.977	2.2
12	1	0	4	1.18144	81.385	1.5
13	2	0	3	1.09292	89.628	5.7

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.33333	0.66667	0.34500	0.5000	1.0000	2b
2	ZN1	Zn	0.33333	0.66667	0.00000	0.5000	1.0000	2b

Stick Pattern



الملخص

تضمن هذا العمل، تحضير و دراسة الخواص البنيوية لمركب فائق الناقلية $(\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10})$ والمعروف بالطور Bi-2223، مطعم بأكسيد نانوي ZnO تم استخلاصه بطريقة الكيمياء الخضراء انطلاقا من نوعين من تمر منطقة الواحات (الدقلة البيضاء أو التنسين)، وبنسب تطعيم قدرها (x=0;1%;2%)، باستخدام طريقة بينتشيनी المعدلة و تهدف هذه الدراسة الي فتح آفاق تطبيق منتجات الكيمياء الخضراء والمركبات فائقة الناقلية حيث بينت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء أن كل الروابط العضوية تختفي بعد مرحلة التلبيد. في حين أن نتائج تحسين أطيف إنعراج الأشعة السينية بينت أن الطور الغالب المتحصل عليه بعد مرحلة واحدة فقط من التلبيد هو الطور Bi-2223، مع وجود نسب ضئيلة للطورين Bi-2201; Bi-2212. تم أيضا تسجيل تغير في ثوابت الشبكة a ، b و c و أن القيمة $x=1\%$ هي قيمة حرجة حيث تتناقص جميعها عند هذه النسبة ثم تعود لتزداد بعدها. من جهة أخرى فإن الصور المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح بينت ان التطعيم لا يؤثر على حجم الحبيبات وأن الحجم المتوسط للحبيبات في حدود $1.3\mu\text{m}$.

الكلمات المفتاحية:
الطور Bi-2223; النواقل الفائقة; بينتشيनी المعدلة; الكيمياء الخضراء; أكسيد نانوي (ZnO).

ABSTRACT

This work included preparation using the modified Piccini method and the study of the structural properties superconducting phase $(\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10})$, known as the Bi-2223 phase, doped with nano-oxide ZnO extracted using a green chemistry method based on two types of dates from the oasis region (Degla Al-Bayda and Al-Tenissin), with rates of (x=0%;1%;2%). This study aims to explore new perspectives of applying green chemistry products and superconducting compounds. The results of infrared spectroscopy showed the disappearance of all organic bonds after the sintering stage. Meanwhile, XRD spectra refinement indicated that the predominant phase obtained after a single sintering stage is the Bi-2223 phase, with small percentages of the Bi-2201 and Bi-2212 phases. A change in the cell constants a , b and c was also observed, with the critical finding that all constants decrease at $x = 1\%$ and then increase thereafter. Additionally, SEM images revealed that doping does not affect the grain size, which averages $1.3 \mu\text{m}$.

key words:

Bi-2223superconductors; Modified Piccini method; green chemistry; Nanooxide .