

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

الترتيب:.....

التسلسل:.....



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة



ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

من إعداد:

- عياطي خديجة
- خطرة حنان
- فطحيزة علي نصيرة

الموضوع

دراسة تأثير التطعيم بالغادولينيوم على الخواص البنيوية للمركب فائق
الناقلية ($\text{Bi}_{1.6-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$)

نوقشت يوم: 2022/06/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	أستاذ مساعد - أ.	أ. ريحية غاني
مناقشا	أستاذ محاضر-ب.	د. بكار الضاوية
مشرفا	أستاذ محاضر - أ.	د. ميموني مراد

السنة الجامعية: 2022/2021

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



الإهداء

أهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي

إلى جنتي في الأرض... إلى التي إحتقرت منيرة لي دربي... إلى قرة العين و الفؤاد ...
إلى أول من رأت عيني و نطق لساني... إلى من أسعى لرضاها و أطمع في دعائها

أمي الحبيبة

إلى قدوتي و قوتي في الحياة... إلى من تعلمت منه الكفاح و العمل الدؤوب من أجل العلا...
إلى من تعلمت منه السعي وراء تحقيق أهدافي بكل ما أوتيت من قوة
إلى من يعجز لساني و يرجف قلبي عن وصف جميله

أبي الغالي

إلى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي كل

أفراد عائلتي كبيرا و صغيرا

إلى من علموني حروفا من ذهب و كلمات من درر...
إلى من صاغوا لي من علمهم حروفا و من فكرهم منارة تنير لنا مسيرة العلم و النجاح

أساتذتي الكرام

إلى من سرنا سويا و نحن نشق الطريق معا نحو النجاح و الدراسة...
إلى تكاتفنا يدا بيد و نحن نقطف زهرة تعلمنا

أصدقاء و صديقات الدراسة

إلى الذين يسعهم قلبي و لم تسعهم أوراق مذكرتي...
إلى كل من ساعدني بكلمة طيبة أو نصيحة أو إبتسامة

خديجة-حنان-نصيرة

شكر و عرفان

بعد أن منَّ الله علينا بإنجاز هذا العمل المتواضع،

فإننا نتوجه إليه الله سبحانه و تعالى أولاً و آخراً بجميع

ألوان الحمد و الشكر على فضله و كرمه على ما وفقنا إليه

راجين منه دوام نعمه و كرمه، و إنطلاقاً من قوله صلى الله عليه وسلم:

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله"، فإننا:

نتقدم بجزيل الشكر و وافر الإمتنان إلى أستاذنا الفاضل: «د.ميموني مراد»

على كرم قبوله الإشراف على مذكرتنا و على جهده الدؤوب في مساعدتنا

على إتمامها و كطف ثمرة البحث، أدامه الله ذخراً للعلم و أطال الله في عمره.

كما نتقدم بفائق الشكر لأعضاء المناقشة بداية برئيس اللجنة

أ. رحيمة غاني ، الأستاذة المناقشة د. بكار الضاوية

على قبولهم مناقشة هذا العمل و تتمين مذكرتنا.

كما يسعدنا أن نتقدم بخالص الشكر لأساتذتنا الكرام في قسم الفيزياء على

ما بذلوا من مجهودات.

نتوجه أيضاً بشكر أفراد مخبر إستغلال و تهمين المصادر الطاقوية

الصحراوية **LEVRES** بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي،

على مساعدتهم لنا في إنجاز هذا البحث و خاصة

مدير المخبر "أ. د رحومة فرحات "

كما نتقدم بخالص الشكر إلى مدير مركز التحاليل

الفيزيوكيميائية بورقلة د. حكيم بالخالفة و كل طاقمه

و لكل من ساعدنا و ساهم من قريب أو بعيد حتى و لو

بكلمة طيبة أو إبتسامة عطرة.

خديجة & حنان & نصيرة

فهرس المحتويات

I	الإهداء.....
II	شكر و عرفان.....
III	فهرس المحتويات
VII	فهرس الأشكال.....
X	فهرس الجداول.....
XI	فهرس الرموز و المصطلحات.....
2	المقدمة العامة.....
4	مراجع المقدمة العامة.....

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة

6	1-1 المقدمة.....
6	2-1 تاريخ النواقل الفائقة
9	3-1 ظاهرة الناقلية الفائقة.....
9	1-3-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة.....
9	2-3-1 خصائص المواد الفائقة.....
9	1-2-3-1 الخاصية الكهربائية (إنعدام المقاومة).....
10	2-2-3-1 الخاصية المغناطيسية.....
11	3-3-1 المقادير الحرجة.....
11	1-3-3-1 درجة الحرارة الحرجة T_c
11	2-3-3-1 المجال المغناطيسي الحرج H_c
12	3-3-3-1 كثافة التيار الحرج J_c
13	4-1 أنواع النواقل الفائقة.....
13	1-4-1 النوع الأول.....
13	2-4-1 النوع الثاني.....
14	5-1 نظرية BCS.....
17	6-1 تطبيقات الناقلية الفائقة.....

17 1-6-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية
17 1-1-6-1 كابلات القدرة
18 2-1-6-1 الآلات الكهربائية
18 3-1-6-1 الحواسيب الإلكترونية
18 2-6-1 تطبيقات الخصائص المغناطيسية
18 1-2-6-1 التطبيقات الطبية
19 2-2-6-1 القطار الفائق
19 3-2-6-1 المغناطيس الفائق
20 7-1 مركبات النظام BSCCO
22 1-7-1 البنية البلورية للطور Bi-2223
24 1-1-7-1 تموج البنية البلورية
25 2-7-1 أثر التطعيم على الطور Bi-2223
27 3-7-1 تأثير زيادة الأكسجين ونقصانه في بنية $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$
28 8-1 الخاتمة
29 مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: طرق تحضير العينات وتقنيات تشخيصها

34 1-2 المقدمة
34 2-2 طرق تحضير العينات
34 1-2-2 المسار الرطب
34 1-1-2-2 تقنية محلول-هلام
34 1-1-1-2-2 التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول-هلام
35 1-1-1-1-2-2 مرحلة الحلمأة
35 2-1-1-1-2-2 مرحلة التكايف
35 3-1-1-1-2-2 مرحلة التجفيف
35 2-1-1-2-2 أنواع طريقة محلول-هلام
36 3-1-1-2-2 طريقة بيشيني Pechini

37Pechini 1-3-1-1-2-2 إجابيات طريقة بيثيني
37Pechini 2-3-1-1-2-2 سلبيات طريقة بيثيني
383-2 تحضير العينات المدروسة
394-2 طرق تشخيص العينات
391-4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
391-1-4-2 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
402-4-2 الأشعة السينية
401-2-4-2 تعريف الأشعة السينية
412-2-4-2 توليد الأشعة السينية
423-2-4-2 قانون براغ للحيود
434-2-4-2 تقدير حجم الحبيبات
443-4-2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
464-4-2 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX
461-4-4-2 مبدأ مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX
465-4-2 المعايرة
461-5-4-2 المقدمة
472-5-4-2 تاريخ المعايرة
473-5-4-2 مفهوم المعايرة
484-5-4-2 أنواع المعايرة
485-5-4-2 المعايرة الإيدومترية
486-5-4-2 أنواع المعايرة الإيدومترية
497-5-4-2 مبدأ المعايرة الإيدومترية
495-2 الخاتمة
50مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج

531-3 المقدمة
----	------------------

532-3 العمل التجريبي.
531-2-3 تحضير العينات.
531-1-2-3 المرحلة 1 (الوزن).
542-1-2-3 المرحلة 2 (الإنحلال).
553-1-2-3 المرحلة 3 (التلهم و الإحتراق).
554-1-2-3 المرحلة 4 (السحق).
565-1-2-3 المرحلة 5 (الكلسنة والتشكيل).
586-1-2-3 المرحلة 6 (التلبيد).
602-2-3 المعايرة الإيدومترية لتحديد نسبة الأكسجين(δ).
623-3 تحليل ومناقشة النتائج.
621-3-3 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
642-3-3 نتائج حيود الأشعة السينية DRX.
671-2-3-3 نتائج التحسين.
743-3-3 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح.
764-3-3 نتائج مطيافية تشتت الطاقة السينية (EDX).
785-3-3 نتائج المعايرة.
794-3 الخاتمة.
80مراجع الفصل الثالث.
84الخاتمة العامة.
86الملاحق.
الملخص.

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول		
6	العالم الهولندي كاميرلنغ أونس	(1-1)
6	تغير المقاومة الكهربائية للزئبق بدلالة درجة الحرارة	(2-1)
7	إنعدام المقاومة الكهربائية في النواقل الفائقة	(3-1)
8	التركيب التجريبي للحصول على الناقلة الفائقة في درجة حرارة عادية	(4-1)
9	التطور الزمني لإكتشاف النواقل الفائقة	(5-1)
10	يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية و درجة الحرارة في المواد الفائقة	(6-1)
11	سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية و الحالة الفائقة (أ) في حالة ناقل عادي (ب) في حالة ناقل فائق	(7-1)
12	تغير المجال المغناطيسي الحرج مع درجة الحرارة لناقل فائق	(8-1)
12	العلاقة بين المقادير الحرجة	(9-1)
13	منحنى التمهبط لناقل فائق النوع الأول	(10-1)
14	منحنى التمهبط لناقل فائق النوع الثاني	(11-1)
15	باردين و كوبر و شريفير	(12-1)
15	تكوين أزواج كوبر	(13-1)
16	تشكيل أزواج كوبر بسبب اضطراب الشبكة	(14-1)
17	صورة لكابلات القدرة	(15-1)
18	جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي MRI	(16-1)
19	جهاز السكويد	(17-1)
19	القطار الفائق	(18-1)
20	المغناطيس الفائق	(19-1)
21	التركيب البلوري لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	(20-1)
23	الخلية الأساسية للطور Bi-2223	(21-1)
24	خاصية النموذج في مواضع بعض ذرات الطور Bi-2223	(22-1)
28	الانتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي مع زيادة الأكسجين	(23-1)

الفصل الثاني

37	مراحل تحضير العينات بطريقة Pechini	(1-2)
38	مخطط يوضح مراحل تحضير العينات المدروسة بطريقة بيشيني	(2-2)
40	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء	(3-2)
40	مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل و لواحقه	(4-2)

41	العالم الألماني رونتينجن	(5-2)
41	رسم تخطيطي لأنبوبة توليد الأشعة السينية	(6-2)
42	شكل يوضح إصطدام الإلكترونات الحرة بذرة التنجستين	(7-2)
43	رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية	(8-2)
43	جهاز PROTO المستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية	(9-2)
44	رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح	(10-2)
45	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح توضح مسحوق التنجستين	(11-2)
45	مجهر Zeiss Evo 15 المستعمل للحصول على صور البنية المجهرية للعينات.	(12-2)
46	مبدأ تقنية مطيافية تشتت الطاقة السينية: (أ) آلية الإثارة، (ب) النموذج الطاقوي	(13-2)
48	البروتوكول التجريبي للمعايرة	(14-2)

الفصل الثالث

53	مرحلة الوزن (أ): ميزان إلكتروني OHAUS (ب): المواد الأولية (ج): بيشر يحتوي على المواد الأولية	(1-3)
54	المحلول المحصل عليه عند بداية الإنحلال	(2-3)
55	شكل المحلول بعد الإنحلال التام	(3-3)
55	المواد العضوية المضافة	(4-3)
55	تشكل الهلام	(5-3)
55	بداية الإحتراق	(6-3)
55	الإحتراق التام	(7-3)
56	طحن المساحيق في هاون من الآغات	(8-3)
57	الكلسنة الأولى للمساحيق في الفرن	(9-3)
57	الكلسنة الثانية للمساحيق في الفرن	(10-3)
57	آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع SPECAC	(11-3)
58	الأقراص في الفرن لعملية التلييد	(12-3)
58	العينة النهائية	(13-3)
59	مخطط يلخص مراحل التحضير للعينات	(14-3)
61	البروتوكول التجريبي للمعايرة	(15-3)
62	تجميع أطيف النفاذية للأشعة تحت الحمراء للعينات (Gd02، Gd03، Gd01، Gd00) بعد عملية الإحتراق	(16-3)
64	طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لجميع العينات المدروسة بعد مرحلة التلييد.	(17-3)
65	طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعينة Gd00	(18-3)
65	طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعينة Gd01	(19-3)

66	Gd02 طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعيينة	(20-3)
66	Gd03 طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعيينة	(20-3)
68	Gd00 مظهر التحسين للعيينة	(22-3)
68	Gd01 مظهر التحسين للعيينة	(23-3)
69	Gd02 مظهر التحسين للعيينة	(24-3)
69	Gd03 مظهر التحسين للعيينة	(25-3)
71	منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b بدلالة نسبة التطعيم x(Gd)	(26-3)
72	منحنى تغيرات الثابت c بدلالة نسبة التطعيم x(Gd)	(27-3)
73	منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2223 بدلالة نسبة التطعيم	(28-3)
74	منحنى تغيرات متوسط حجم الحبيبات D بدلالة نسبة التطعيم x(Gd)	(29-3)
74	صور البنية المجهرية للعيينة Gd0 بتكبير 20000 مرة	(30-3)
75	صور البنية المجهرية للعيينة : (أ) Gd00 ، (ب) Gd01 ، (ج) Gd02 و (د) Gd03	(31-3)
76	نتائج EDX للعينات : (أ) Gd00 ، (ب) Gd01 ، (ج) Gd02 و (د) Gd03	(32-3)
78	منحنى تغير النسبة الذرية للأكسجين بدلالة التطعيم	(33-3)
78	منحنى تغير النسبة الذرية للغادولينيوم بدلالة التطعيم	(34-3)
79	منحنى تغير δ بدلالة التطعيم	(35-3)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
الفصل الأول		
22	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+d} بعض المعلومات البنيوية لمركبات العائلة	(1-1)
23	إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2223	(2-1)
25	شعاع التموج لأطوار النظام Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+d}	(3-1)
25	أهم الدراسات و البحوث حول أثر تطعيم الطور Bi-2223.	(4-1)
الفصل الثاني		
36	تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة	(1-2)
الفصل الثالث		
54	الأوزان الذرية لتحضير عينات من مركب فائق الناقلية	(1-3)
54	التعريف بالعينات	(2-3)
63	الروابط المرصودة في العينات الثلاثة الأولى بعد مرحلة الإحتراق	(3-3)
63	الروابط المرصودة في العينة Gd03 بعد مرحلة الإحتراق	(4-3)
70	نتائج التحسين	(5-3)
78	النسب الكتلية لكل عنصر في كل عينة و الأعداد الستوكيومترية الموافقة له	(6-3)
78	الصيغ الكيميائية التقريبية للعينات المحضرة	(7-3)
79	نسبة الزيادة في الأكسجين (δ) بدلالة التطعيم	(8-3)

فهرس الرموز و المصطلحات

الحروف اللاتينية

أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)	a
أحد أشعة الفضاء المعكوس	a*
الحقل المغناطيسي (Tesla)	B
أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)	b
أحد أشعة الفضاء المعكوس	b*
أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)	c
أحد أشعة الفضاء المعكوس	c*
الحيود عن الستوكيومترية	d
حجم الحبيبات (nm)	D
ثلاثي الأبعاد	3D
المسافة بين المستويات الشبكية (Å)	d _{hkl}
طاقة الفجوة (eV)	E _g
المجال المغناطيسي (Tesla) ويمثل أيضا شعاع الموضع للشبكة المعكوسة	H
المجال المغناطيسي الحرج (Tesla)	H _c
التيار الحرج (A)	I _c
كثافة التيار الحرج (A/m ²)	J _c
التمغنت (A/m)	M
عامل شكل الإنعراج [-]	R _p
عامل الوزن [-]	R _{wp}
شعاع التموج	q
درجة الحرارة (C°) أو (k)	T
درجة الحرارة الحرجة (k)	T _c
درجة الحرارة الحرجة البدئية (k)	T _c ^{on}
الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة [Å]	X
الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة [Å]	Y
الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة [Å]	Z
الكتلة المولية للعنصر	M _x
الكتلة المولية الذرية للمركب	M _{tot}
النسبة الكتلية للعنصر	W _x (%)
الكتلة المولية للعينة.	M _A
الكتلة المولية الثيوكبريتات الصوديوم و تساوي (248.18 g/mol)	M _B
الكتلة المولية للأكسجين و تساوي (15.99g/mol)	M _O
كتلة المسحوق للعينة و تساوي (40-45mg)	m _A

الحروف اليونانية

الزوايا بين محاور الشبكة البلورية (°)	γ β α
عرض الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة (k)	ΔT
زاوية الإنعراج (°) وأيضا تمثل الزاوية بين الإشعاع الوارد و المستوي hkl	θ

λ طول الموجي للأشعة السينية (Å)
 λ_L عمق الإختراق (m)

P المقاومة الكهربائية (m.Ω)
X قابلية المغنطة
 α_I العدد الستوكيومترى لعنصر البزموت
 δ نسبة الأكسجين في العينة

الوحدات

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

الثوابت الفيزيائية

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

المؤشرات

قرائن ميلر hkl

الإختصارات

HTS النواقل الفائقة عالية الحرارة
LTS النواقل الفائقة التقليدية
BCS نظرية باردين وكوبر و شريف
Bi-2223 إختصار للمركب المدروس $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$
BSCCO النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O
GOF معامل جودة التحسين

الرنين المغناطيسي	MRI
الرنين المغناطيسي النووي	NMR
مخبر إستغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصخرافية	LEVRES
مسحوق الأكاسيد داخل أنبوب	OPIT
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
إنعراج الأشعة السينية	XRD
تشتت الطاقة بالأشعة السينية	EDX
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
محلول-هلام	Sol-Gel
حمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي الأسيتيك (Ethylene Diamine Tetra Acetic Acide)	EDTA



المقدمة

العامة

المقدمة العامة

أحدث إكتشاف العالم البريطاني مايكل فراادي, للمبادئ الأساسية لتوليد الكهرباء في عام 1831، ما عرف لاحقا بالثورة الصناعية الثانية (المحرك البخاري الذي كان مصدرا للثورة الصناعية الأولى). واليوم يبدو أن بعض التطورات في تكنولوجيا النواقل الفائقة للكهرباء و التي توجت حديثا بإختراع مهم، نشرت تفاصيله في مجلة «نيتشر *Nature*» بتاريخ 14 أكتوبر 2020، ستحقق إذا ما تم حل بعض المشكلات المتبقية، و توفر كميات هائلة من الطاقة، وتحدث ثورة في معظم نواحي حياتنا العصرية [1].

إن معظم المواد التي يستخدمها الناس في المنتجات الكهربائية هي إما عوازل أو نواقل فاعوازل تظهر مقاومة عالية جدا للكهرباء، أما النواقل فتظهر بعض المقاومة، أما فيما يخص النواقل الفائقة فهي مواد لا تظهر أي مقاومة على الإطلاق عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جدا التي تسمى في هذه الحالة بدرجة الحرارة الحرجة [1].

قبل عام 1911 كان الإعتقاد السائد أن جميع المواد تصبح فائقة الناقلية فقط عند درجة حرارة الصفر كلفن (0K) ولكن في تلك السنوات لوحظ أن الزئبق النقي تصبح مقاومته مساوية للصفر عند درجة حرارة 4K (-269°C) و يمكن الحصول على هذه الدرجات المنخفضة بإسالة غاز الهيليوم [2].

لقد كان هذا الإكتشاف مثيرا للإهتمام لكثير من العلماء لإيجاد تفسير علمي لهذه الظاهرة وخاصة بعد أن وجد أن هناك مواد أخرى لها نفس الخاصية عندما تبرد، وهذا ما كان مخالفا للإعتقاد السائد آنذاك. ولكن إسالة غاز الهيليوم مكلف جدا إلى أن تم التوصل في عام 1986 إلى مركب فائق الناقلية $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ درجة حرارته الحرجة (-180°C)، ويمكن الحصول على هذه الدرجة بإسالة غاز النيتروجين غير المكلف. و من هنا بدأت البحوث و التجارب العلمية تنشط لمحاولة فهم هذه الظاهرة و كيفية إستغلالها في تطبيقات صناعية و تكنولوجية وكذلك في البحث عن مواد تكون مقاومتها صفر عند درجة حرارة الغرفة [3].

و من بين هذه المواد التي إكتشفت سنة 1988 تلك المكونة أساسا من عنصر البزموت والشهيرة في وسط المواد الفائقة بمركبات النظام (Bi-Sr-Ca-Cu-O) و التي بلغت درجة الحرارة الحرجة لأحد أطواره (110K)، ولعل أحد أسباب هذه الدرجة هو تموضع ذراتها وفق بنية بلورية طبقية. مركبات هذا النظام (BSCCO) يمكن أن تتأثر بالعديد من العوامل منها طريقة و ظروف التحضير، التطعيم.... الخ [4].

سوف نقوم في هذه الدراسة بتحضير الطور (Bi-2223) فائق الناقلية المنتمي لعائلة النظام (BSCCO) بواسطة طريقة محلول-هلام بفرعها المعروف بطريقة بيشيني و تطعيمه بعنصر الغادولنيوم (Gd) في مواضع البزموت (Bi). لذا وجب طرح الإشكالية التالية:

ما مدى تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية للعينات المحضرة ؟

للإجابة على هذه الإشكالية سنعتمد على خطة تضمنت ثلاث فصول رئيسية.

الفصل الأول بعنوان عموميات حول النواقل الفائقة يحتوي هذا الفصل على جزأين ففي الجزء

الأول سوف نتعرف على ظاهرة الناقلية الفائقة و تاريخ ظهورها و خاصيتها الكهربائية و المغناطيسية

بالإضافة إلى المقادير الحرجة المميزة لها و أنواعها و أهم نظرياتها و أخيرا تطبيقاتها. أما في

الجزء الثاني سيتم التطرق إلى النواقل الفائقة ذات النظام (BSCCO) المعتمد على عنصر البزموت

إنطلاقا من بنيتها البلورية إلى تموج هذه البنية وصولا إلى أثر التطعيم عليها.

الفصل الثاني بعنوان طرق تحضير العينات و تقنيات تشخيصها يحتوي هذا الفصل على جزأين أيضا ففي الجزء الأول سنتطرق إلى كيفية تحضير العينات إنطلاقا من طريقة محلول-هلام وأنواعها و شرح مفصل لطريقة بيشيني وسنعرض إيجابيات وسلبيات هذه الطريقة. أما الجزء الثاني يحوي شرحا مفصلا لتقنيات التشخيص بداية بالأشعة تحت الحمراء ثم الأشعة السينية فالمجهر الإلكتروني الماسح فتقنية تشتت الطاقة بالأشعة السينية و أخيرا المعايرة الإيدومترية.

الفصل الثالث بعنوان العمل التجريبي ومناقشة النتائج و الذي سنعرض فيه طريقة تحضير العينات (طريقة بيشيني) ومختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

مراجع المقدمة العامة

المراجع العربية

- [1] ن. هبة، "الموصلات الفائقة للكهرباء تقود ثورة صناعية جديدة و توفر الطاقة"، مجلة القافلة، السعودية، يناير-فبراير 2021.
- [2] م. قاسم حسين، "دراسة التوصيلية الكهربائية الفائقة في المواد و تطبيقاتها"، بكالوريوس في علوم الفيزياء، جامعة القادسية، العراق، 2017.
- [3] د. ح. فلاح سكيك، "الموصلات فائقة التوصيل"، شبكة الفيزياء التعليمية، جامعة الأزهر، غزة، فلسطين، 30 يناير 2007.

المراجع بالأجنبية

- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fubutomi and T. Asano, "A new high superconductor without a rare earth element", Japan. J.appl.phys.27(2), L209-L210, 1988.

الفصل الأول

عموميات حول

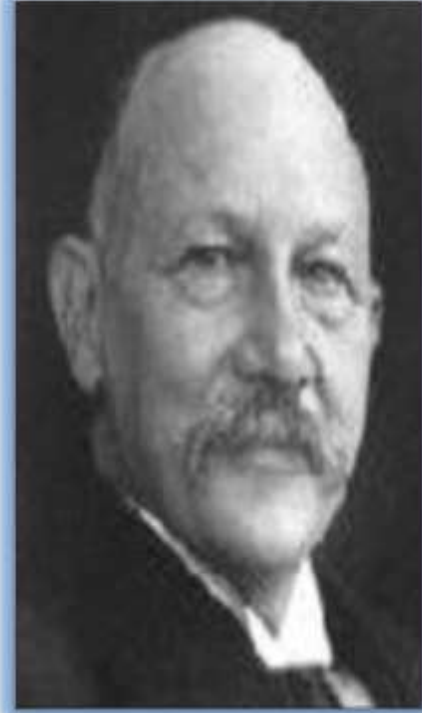
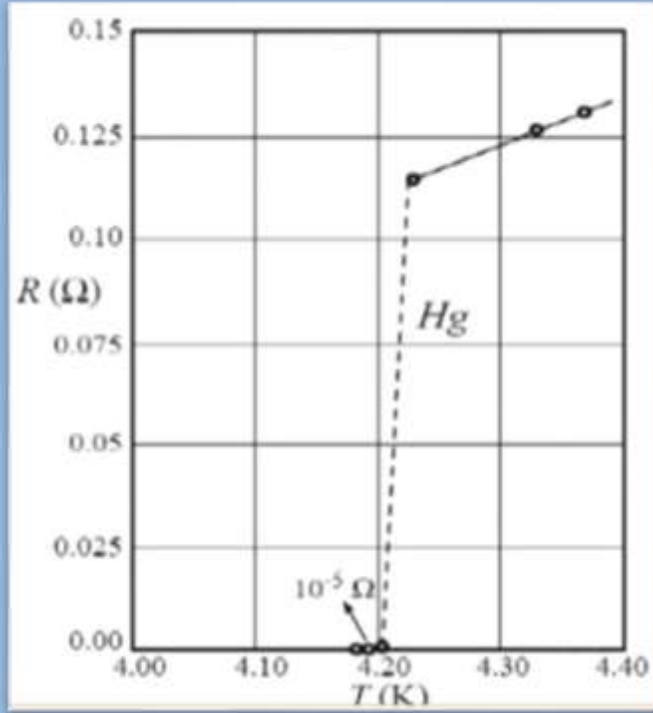
النواقل الفائقة

1-1 المقدمة

إن ظاهرة الناقلية الفائقة مثيرة من جميع جوانبها سواء ما تعلق بدراستها أو بتطبيقاتها [1]. فالناقلية الفائقة هي ظاهرة تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً تقترب من الصفر المطلق (0K) [2]. وسميت بفائقة الناقلية لأن مقاومتها للكهرباء تؤول إلى الصفر. بالإضافة لذلك فإنها تتميز بسلوك مغناطيسي و يتمثل في رفض المجال المغناطيسي وهذا ما جعل منها مواد ذات تطبيقات غير محصورة [1]. في هذا الفصل تم التطرق لبعض العموميات عن هذه الظاهرة والخصائص البنوية للمركب المدروس وتأثير التطعيم عليه.

2-1 تاريخ النواقل الفائقة

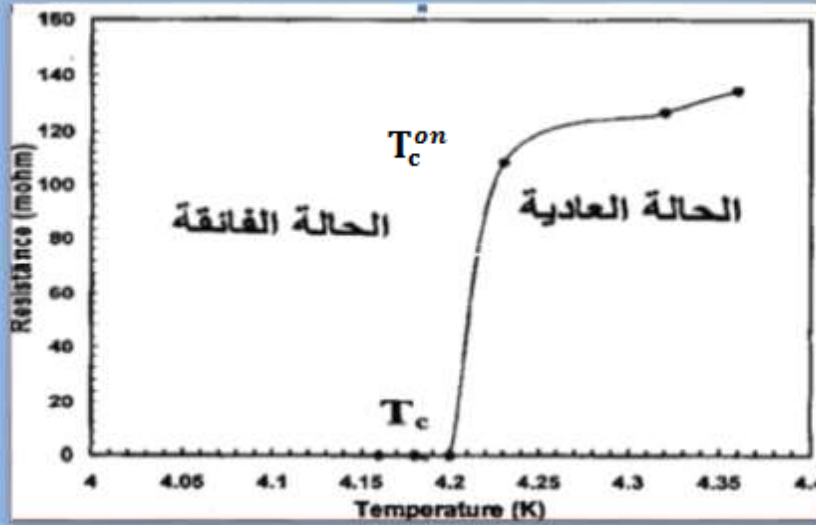
أول من إكتشف هذه الظاهرة هو العالم الهولندي كاميرلنغ أونس (Kamerlingh onnes) عام 1911 الشكل (1-1) [3]. إذ لاحظ سقوط المقاومة الكهربائية للزئبق الصلب إلى الصفر عند درجة حرارة غاز الهيليوم السائل (4.2K) كما هو موضح في الشكل (2-1) [4].



الشكل (2-1): تغير المقاومة الكهربائية للزئبق بدلالة درجة الحرارة [6].

الشكل (1-1): العالم الهولندي كاميرلنغ أونس [5].

أطلق على درجة الحرارة التي تنتقل عندها المادة من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة بدرجة الحرارة الحرجة (T_c). بينما أطلق على درجة حرارة التحول (T_c^{on}) والتي تبدأ عندها المقاومة الكهربائية في الانخفاض المفاجئ، كما يعرف الفرق بين درجة الحرارة الحرجة و درجة حرارة البداية بعرض الانتقال ΔT كما هو موضح في الشكل (3-1) [5].



الشكل (3-1): إنعدام المقاومة الكهربائية في النواقل الفائقة [5].

و على إثر هذا الإكتشاف نال أونس جائزة نوبل في عام 1913 [7].

في عام 1933 إكتشف مايسنر و أو شسنفلد (Meissner and Ochsenfeld) أن المواد فائقة الناقلية أظهرت مستوى عالي، وغير معتاد من الـ ديا مغناطيسية (القدرة على صد المجالات المغناطيسية تماما) [8-9]، فقد ظهر أن كل من الرصاص و القصدير يطردا الحقل المغناطيسي المطبق عليها تماما وذلك عند تبريدها إلى درجة الحرارة الحرجة (في وجود المجال المغناطيسي).

وقد سميت هذه الخاصية بتأثير مايسنر (effet de Meissner) نسبة إلى مكتشفها و التي يمكن ملاحظتها تجريبيا عن طريق وضع مغناطيس على المادة فائقة الناقلية (المبرد)، فتتنشأ التيارات التآثيرية و تكون دائمة و تتعدم بسبب إنعدام المقاومة الكهربائية لها، فينتج عزوم مغناطيسية تعاكس المجال المغناطيسي الخارجي فتتمنعه من إختراقها [10].

وفي عام 1935 تم إكتشاف النظرية الأولى للنواقل الفائقة من قبل لندن فريتز (London Fritz) ولندن هانز (London Henz) التي تعرف بنظرية لندن (london theory) والتي تشرح معادلات لندن بخصوص تأثير مايزنر و تنتبأ بمدى إختراق المجال المغناطيسي الخارجي الثابت إلى ناقل فائق [11].

وفي عام 1957 حدث تقدم ملحوظ في مجال الناقلية الفائقة بفضل الفيزيائيين الأمريكيين جون باردن (Jhon Bardeen)، جون شريفير (Jhon Schrieffer) وليون كوبر (Leon Cooper)، الذين أسسوا النظرية المجهرية للناقلية الفائقة للمواد عند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق [12]. تمكنت هذه النظرية من تفسير النقل الكهربائي في المواد الفائقة و التي بنيت على فكرة تكوين أزواج كوبر (زوج إلكتروني) [12].

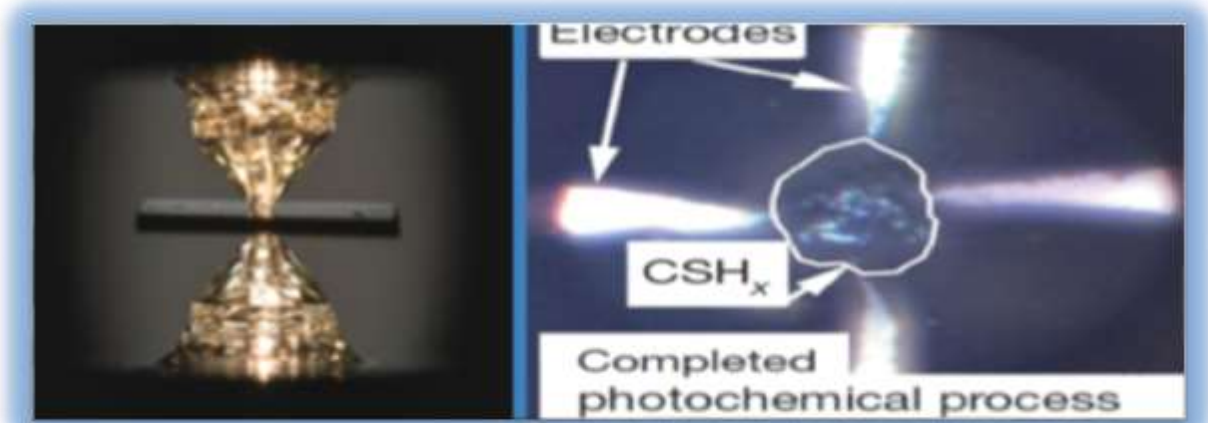
في عام 1962 توقع جوزيفسون (Josephson) تدفق التيار في غياب أي جهد مطبق، وذلك في حالة وضع معدنين فائقا الناقلية بجانب بعضهما البعض و فصلهما بطبقة عازلة رقيقة [13]. فنتبين أنه يمكن لأزواج الإلكترونات عبور الفاصل من ناقل فائق إلى آخر. و هو ما عرف بتأثير جوزيفسون [14]. و في سنة 1973 إكتشف كافلر (kafler) مركب جديد وهو (Nb₃Ge) ذو درجة حرجة تصل إلى 23K [15].

بعد ذلك حصلت قفزة متميزة في مجال المواد فائقة الناقلية عام 1986 عندما قام كل من جورج بيدنورز و كارل مولر (A.Bedurz & K.A.Muller) بتحضير مركب سيراميكي (O-Cu-Ba-La) والذي وصلت درجته الحرجة إلى (40K) [16]. بإستبدال مجموعة من الباحثين عنصر اللنتانيوم (La) بالأيتريوم (Y) سنة 1987، حصلت المفاجئة بناقلية فائقة عند درجة حرارة حرجة أعلى من درجة حرارة الأزوت السائل البالغة (77K) (ما يعادل 196 درجة تحت الصفر مئوي) المركب السيراميكي $(YBa_2Cu_3O_{7-x})$ والذي فاقت درجة حرارته الحرجة (90K) [17].

في عام 1988 تم تحضير العديد من المواد الناقلة والتي إعتمدت في تركيبها الكيميائية على أكسيد النحاس، وكانت أهم الإكتشافات هو النظام فائق الناقلية المتكون أساسا من البوزموت (Bi) والذي أطلق عنان هائلة في مجال فيزياء المواد. و بعد سنة تقريبا إكتشف مايدا (Maeda) مركب ينتمي إلى النظام (Bi-Sr-Ca-Cu-O) فائق الناقلية عند درجة حرارة حرجة وصلت إلى (110 K) [17].

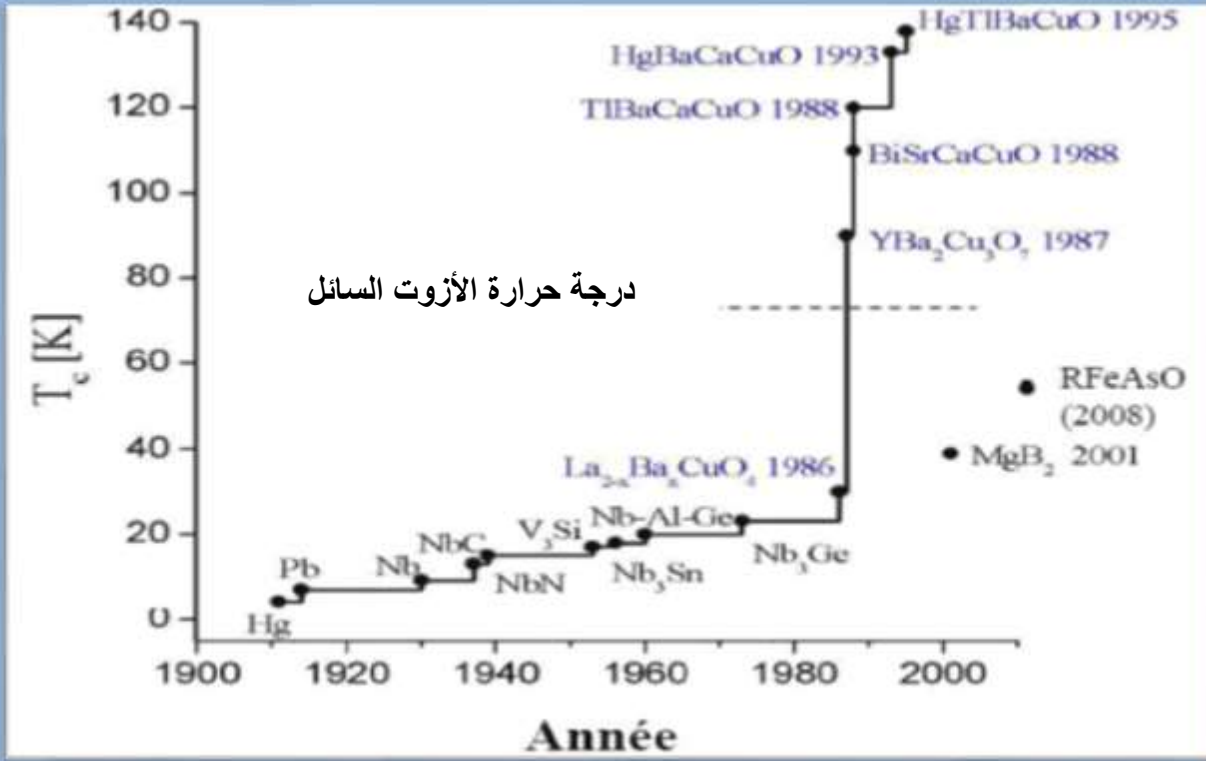
إن ما توصلت له الأبحاث من حيث درجة الحرارة الحرجة هي 135K في المركب (HgBaCaCuO) و إلى 160K تحت ضغط مرتفع لنفس المركب، و إلى 120K في المركب (TlCaBaCuO) [18].

مؤخرا تم إكتشاف أن الناقلية الفائقة يمكن أن تتحقق في درجة الحرارة العادية لمركب مكون من الكربون، الهيدروجين و الكبريت (CSH) على يد فريق بحث في جامعة نيويورك الأمريكية سنة 2020، و ذلك تحت ضغط في حدود ثلاث ملايين ضغط جوي بإستعمال الألماس كما هو موضح في الشكل (4-1) [19].



الشكل (4-1): التركيب التجريبي للحصول على الناقلية الفائقة في درجة حرارة عادية [19].

يبين الشكل (1-5) التطور الزمني للمواد فائقة الناقلية و درجاتها الحرجة [20].



الشكل (1-5): التطور الزمني لإكتشاف النواقل الفائقة [20].

3-1 ظاهرة الناقلية الفائقة

1-3-1 تعريف ظاهرة الناقلية الفائقة

الناقلية الفائقة في الفيزياء هي ظاهرة تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جدا تقترب من الصفر المطلق (0K)، ويمكن تعريف الناقلية الفائقة على أنها ظاهرة كهربائية (المقاومة صفر) [21]، و أيضا ظاهرة إبعاد التدفق المغناطيسي التي تحدث عند درجات أقل من درجة الحرارة الحرجة مثل الحديد المغناطيسي و الخطوط الطيفية الذرية، كما أنها ظاهرة من ظواهر الكم الميكانيكية وتتميز بتأثير مايسنر والطررد الكامل لخطوط الحقل المغناطيسي من داخل الناقل عند تحوله إلى حالة فائقة الناقلية [22].

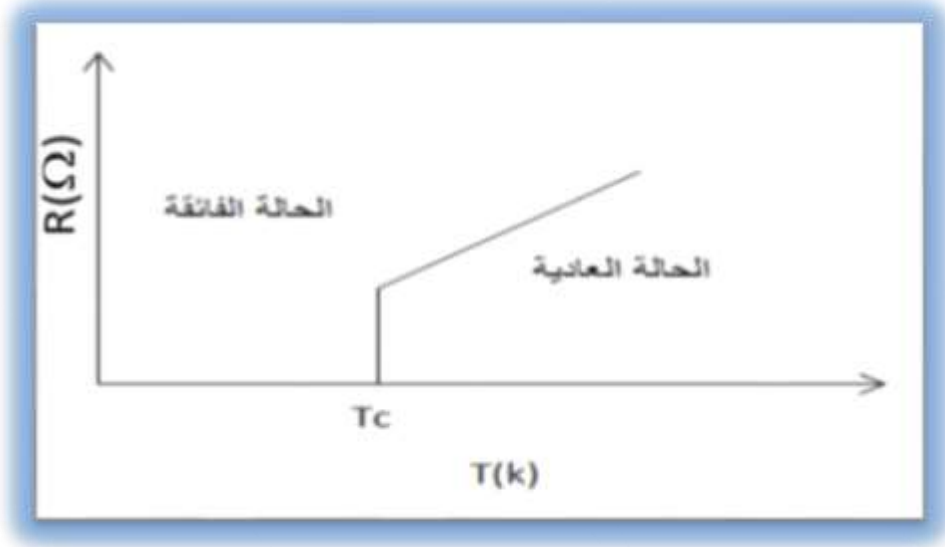
2-3-1 خصائص المواد الفائقة

تتمتع المواد فائقة الناقلية بالكثير من الخصائص التي تميزها عن المواد المعتادة، ونخص بالذكر الخاصية الكهربائية والخاصية المغناطيسية.

1-2-3-1 الخاصية الكهربائية (إعدام المقاومة)

من المعلوم أن مقاومة التيار الكهربائي هي السبب في عطل الكثير من الأجهزة الكهربائية و ارتفاع درجة حرارتها، و أيضا هي سبب في ضياع و فقدان الكثير من الطاقة الكهربائية [23].

أما الناقل الفائق فيتصرف بأن له ناقلية تامة و هذا يعني أن المقاومة الكهربائية تكون صفرا ($R=0$)، حيث أنه إذا مر تيار في دائرة مغلقة مصنوعة من ناقل فائق فإن التيار سوف يستمر في المرور بعد فصل مصدر الجهد الخارجي، ولذلك سمي التيار في هذه الحالة بالتيار المداوم كما يبينه الشكل (1-6) [24].



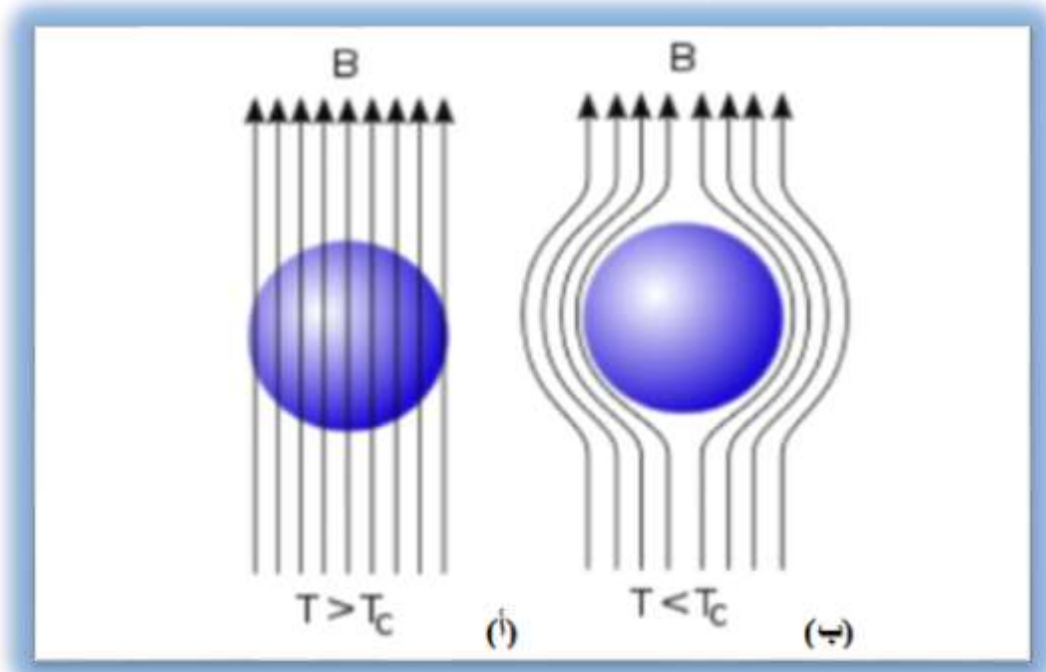
الشكل (1-6): يمثل العلاقة بين المقاومة الكهربائية و درجة الحرارة في المواد الفائقة [24].

و قد نجح الباحثون في أحد المعامل في بقاء مرور التيار المداوم بدون إنقطاع لعدة سنوات دون مصدر جهد خارجي، وقد توقف التيار عن السريان فقط عند توقف عملية تبريد الدائرة المغلقة و تحولها من ناقل فائق إلى ناقل عادي له مقاومة تسببت في وقف سريان التيار [25].

1-2-2-3-2-الخاصية المغناطيسية

عندما يتم تبريد النواقل الفائقة تحت درجة الحرارة الحرجة لها، فإنها تطرد أو تدفع المجال المغناطيسي الخارجي و لا تسمح له بإختراقها، تسمى هذه الظاهرة في النواقل الفائقة بتأثير مايسنر. إكتشفت هذه الظاهرة مصادفة من قبل الألمانين الفيزيائيين مايزنر و أشسنفلد (W.Meissner and R.Ochsenfeld) في عام 1933، عندما كانا يقومان بقياس التيار الكهربائي في عينة مبردة من الرصاص و معرضة لحقل مغناطيسي. يمكن فهم هذا التأثير على أساس أن عملية التحويل (في وجود مجال مغناطيسي خارجي) من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية و تكون مصحوبة بتكون تيارات سطحية لطرد المجال المغناطيسي من داخل الناقل الفائق [26].

وقد صنف مايسنر و أشسنفلد (W.Meissner and R.Ochsenfeld) المواد الفائقة على أنها عائلة المغناط المعاكسة المثالية (perfect diagnetism) أي أن شدة التحريض المغناطيسي داخل الناقل الفائق معدومة، لأن قابلية المغناطيسية للمادة الفائقة تساوي -1 ($X = -1$)، مما يؤكد أن المادة الفائقة تولد مجال مغناطيسي مضاد و مساوي للمجال الخارجي و بالتالي لا يستطيع هذا الأخير إختراقها وهو ما يوضحه الشكل (1-7) [27].



الشكل (7-1): سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية و الحالة الفائقة [28].

(أ) في الحالة العادية (ب) في الحالة الفائقة

3-3-1 المقادير الحرجة

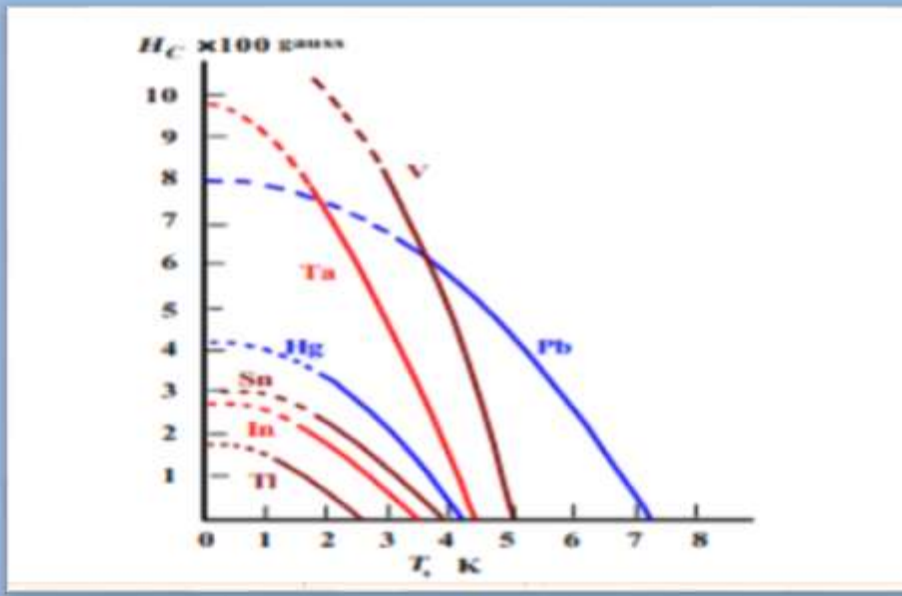
1-3-3-1 درجة الحرارة الحرجة (T_c)

إن درجة الحرارة الحرجة للمواد فائقة الناقلية هي درجة الحرارة التي عندها تنخفض المقاومة الكهربائية للمادة إلى الصفر [29].

إن هذا الانتقال يحدث بصورة مفاجئة جدا و يكتمل عندما تكون المادة في مرحلة جديدة هي مرحلة الناقلية الفائقة، و قد مرت درجة الحرارة الحرجة للمواد من جوار (23K) للمواد التي لها درجة حرارة حرجة منخفضة (LTS) حتى إكتشاف المواد فائقة الناقلية ذات درجات حرارة الحرجة العالية (HTS) في عام 1986 والتي وصل مدنها إلى درجة الحرارة الحرجة إلى أكثر من (120K) و التي لفتت كثيرا من الإنتباه و الأهمية، و خاصة و أن درجة الحرارة الحرجة كانت أعلى من نقطة غليان النيتروجين السائل 77K [30].

2-3-3-1 المجال المغناطيسي الحرج (H_c)

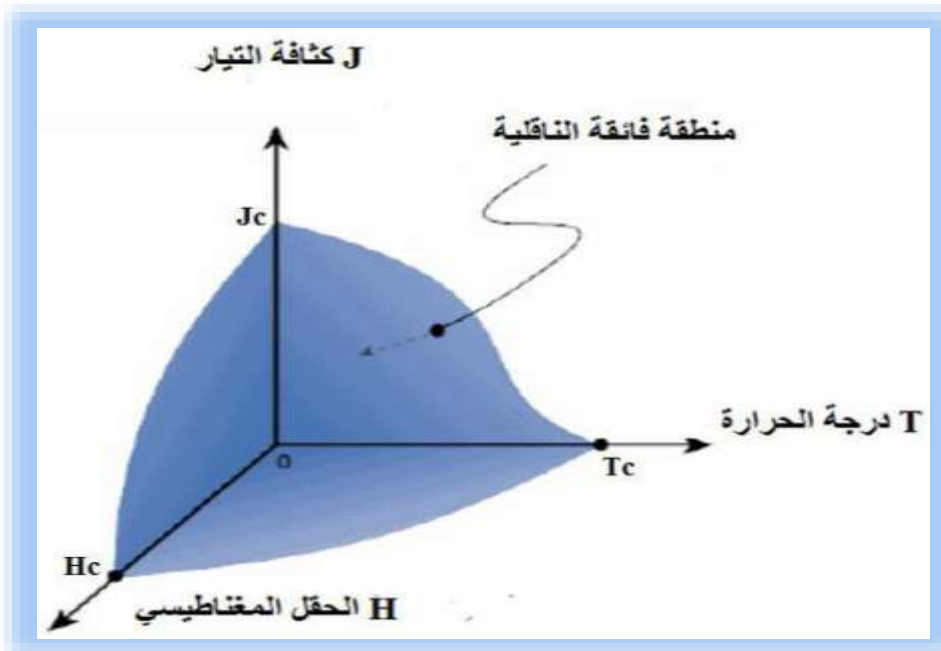
إن تدفق التيار الفائق لا ينتج عنه حرارة، و من المغري جدا إستعماله للحصول على مجالات مغناطيسية قوية. من الناحية النظرية يمكن زيادة شدة التيار المداوم، و بالتالي شدة المجال المغناطيسي المصاحب بدرجة لا نهائية، ولكن وجد عمليا أنه إذا زاد المجال المغناطيسي عن حد معين يسمى بالمجال الحرج (H_c) سيتم تدمير ظاهرة الناقلية الفائقة و تتحول المادة إلى مادة عادية. و يعرف المجال الحرج بأنه أقل مجال مغناطيسي يفقد عنده الناقل خاصية الناقلية الفائقة. و تختلف قيمة المجال الحرج باختلاف المادة، كما أنها تقل كلما إرتفعت درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (8-1) [31].



الشكل (8-1): تغير المجال المغناطيسي الحرج مع درجة الحرارة لنواقل فائق [25].

3-3-3-1 كثافة التيار الحرج (J_c)

يسمى الحد الأقصى للتيار الذي يمكن تمريره في عينة دون تدمير حالة الناقلية الفائقة بكثافة التيار الحرج (J_c). عادة ما يوصف التوازن بين الناقل الفائق و الحالة العادية بالمعاملات الثلاث الحرجة وهي درجة الحرارة الحرجة والمجال المغناطيسي الحرج وكثافة التيار الحرجة كما يظهر في الشكل (9-1) [32].



الشكل (9-1): العلاقة بين المقادير الحرجة [33].

1-4-1 أنواع النواقل الفائقة

هناك نوعان من النواقل الفائقة و التي يختلف سلوكها من حالة الناقل الفائق إلى الحالة العادية حسب تأثير المجال المغناطيسي الخارجي المسلط عليها.

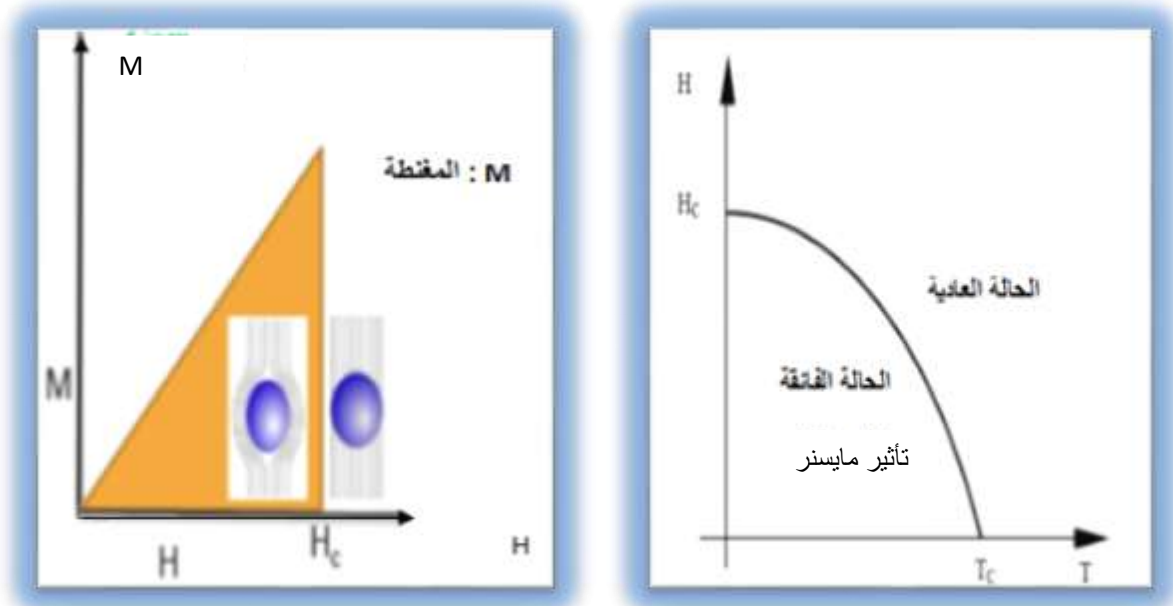
1-4-1 النوع الأول

وجد أن هناك ثلاثين نوعا من المعادن النقية تنتمي لهذا النوع، و التي تتميز بمجال مغناطيسي حرج واحد (H_C)، ويكون منخفض و بحدود 0.1 تسلا. تسمى هذه المعادن بالنواقل الفائقة من النوع الأول أو تسمى أيضا بالرخوة، و من خصائصها طردها للمجال المغناطيسي تماما حتى الوصول إلى قيمة المجال المغناطيسي الحرج (H_C) [34].

كما يظهر من الواضح أنه من أجل قيمة أقل من (H_C) تكون المواد فائقة الناقلية، و من أجل قيمة أعلى من (H_C) تكون في حالتها العادية [17].

وكشفت التجارب بصورة دقيقة أن المجال المغناطيسي الخارجي يخترق طبقة سطحية رقيقة للغاية في الناقل الفائق سمكها يسمى مسافة إختراق لندن (λ_L) والتي تنشأ فيها التيارات السطحية الفائقة [37].

و عند تجاوز هذه المسافة والمقدرة بـ (20-40nm) يتم فقد خاصية الناقلية الفائقة ولا تعود إليها إلا بعد تسخينه فوق درجة الحرارة الحرجة ثم تبريده ثانية [30]. كما هو موضح في الشكل (1-10).



الشكل (1-10): منحنى التمغنط لناقل فائق من النوع الأول [35-36].

تطبيقات هذا النوع من المواد محدودة، و هذا يرجع إلى تكلفة التبريد و محدودية قيمة المجال المغناطيسي [38].

1-4-2 النوع الثاني

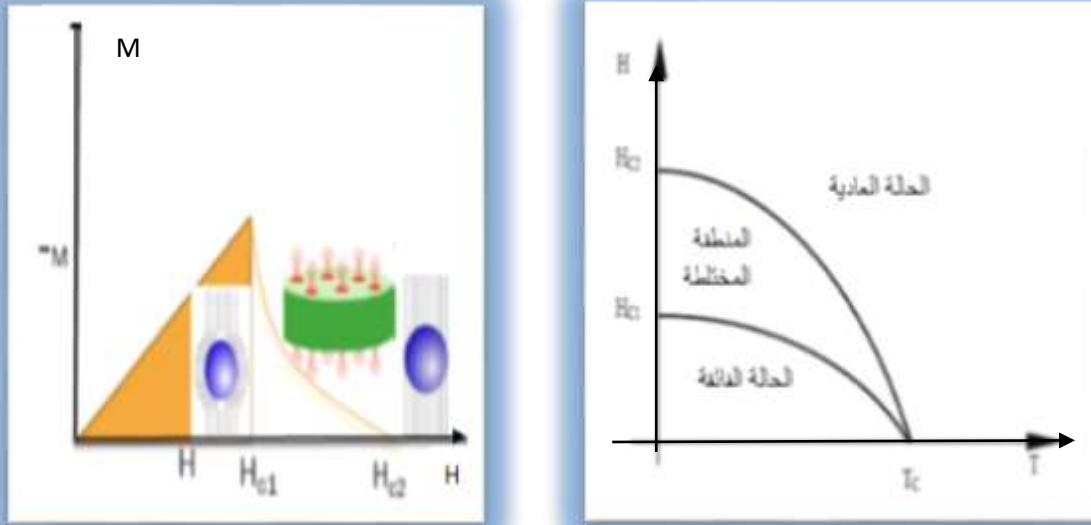
إن النوع الثاني من النواقل الفائقة هو عموماً عبارة عن خلأئط و مركبات ماعدا سبائك و مركبات النيوبيوم و الفانديوم [30]. و تسمى بالنواقل الصلبة [17].

و تتميز هذه النواقل الفائقة بوجود قيمتان للمجال المغناطيسي الحرج هما (H_{c1}) و (H_{c2}) و ممكن أن تصل قيمة المجال الحرج في النوع الثاني بحدود 100 مرة أكبر من المجال الحرج في النوع الأول. وقد لوحظ أن قيمة (H_{c2}) وصلت إلى أكثر من 30 تسلا [30].

يعد مخطط الطور لناقل فائق من النوع الثاني أكثر تعقيداً من النوع الأول، حيث تكون شدة المجال المغناطيسي (H_{c1}) أقل من (H_{c2}) . فعندما تكون قيمة المجال المغناطيسي المسلط أقل من

(H_{c1}) ، تكون المادة في الحالة فائقة الناقلية ويكون التأثير الديا مغناطيسي مثالياً.

أما إذا كان المجال المطبق بين (H_{c1}) و (H_{c2}) تكون المادة في الحالة المختلطة، حيث لا تفقد الناقلية الفائقة و إنما يتحول جزء منها من ناقل فائق إلى ناقل عادي و يظهر ذلك بإخترق خطوط المجال المغناطيسي لبعض المناطق فيه على شكل دوامات [31]، وهي قنوات على شكل إسطوانات [38]، و كلما زادت شدة المجال المغناطيسي زادت مساحة الدوامات حتى تكسح المادة كلها و ذلك عندما تصل قوة المجال المغناطيسي إلى (H_{c2}) فتفقد المادة ناقليتها الفائقة و تعود إلى الحالة العادية [31] كما هو موضح في الشكل (1-11).



الشكل (1-11): منحنى التمغنط لناقل فائق من النوع الثاني [35-36].

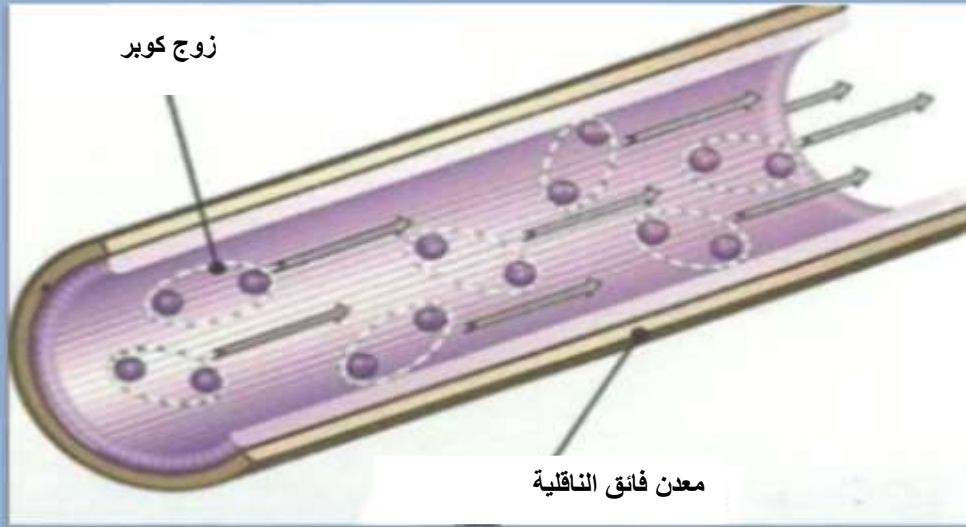
1-5 نظرية BCS

بعد مرور أكثر من أربعين سنة على إكتشاف الناقلية الفائقة، تمكن ثلاث باحثين أمريكيين و هم جون باردين (Bardeen Jhon)، جون شريفير (Jhon Schrieffer) وليون كوبر (Leon Cooper) الموضحة صورهم في الشكل (1-12) من التوصل للتفسير المقبول للناقلية الفائقة عند درجات الحرارة

القريبة من الصفر المطلق عام 1957، من خلال نظرية عرفت بإسمهم وهي نظرية (BCS) [12]. و هي أول نظرية ميكروسكوبية فسرت الناقلية الفائقة [38]. ولقد أشارت النظرية إلى أن هناك قوى ترابط تنشأ بين الإلكترونات في المواد الفائقة الناقلية بخلاف ما تمليه النظرية الكلاسيكية في وجود قوى التنافر الكولومية بين الإلكترونات سالبة الشحنة، تستند نظرية (BCS) على إقتران إلكترونات المعدن مشكلة أزواج تسمى أزواج كوبر الموضحة في الشكل (13-1) [38].

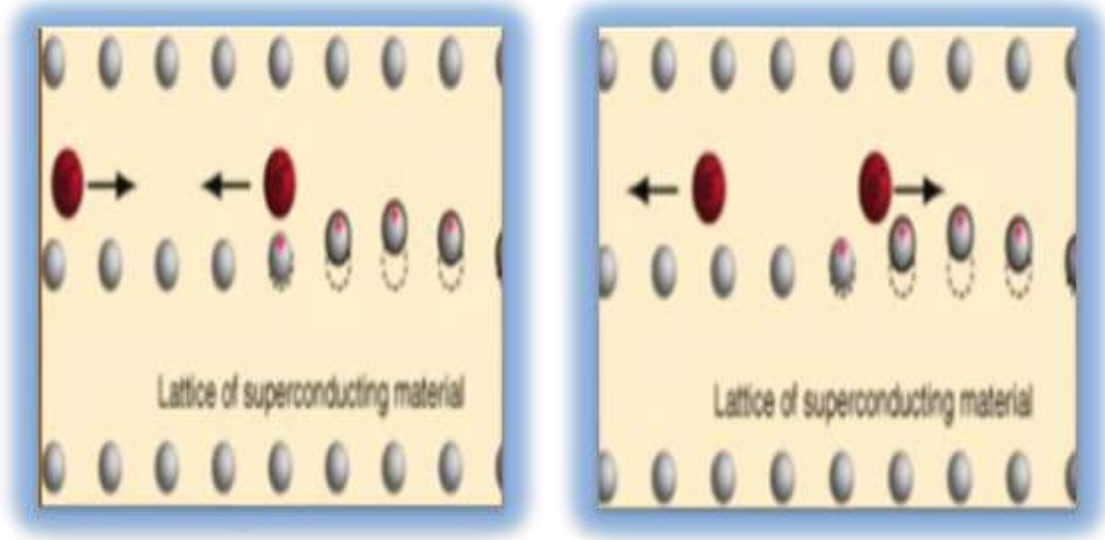


الشكل (12-1): باردين, كوبر و شريفير [1].



الشكل (13-1): تكوين أزواج كوبر [36].

المبدأ الأساسي لهذه النظرية يقوم على تفاعل الإلكترونات في النواقل الفائقة مع الشبكة البلورية المكونة من أيونات موجبة و التي تجذب الجسيمات المشحونة الحرة، و تنزاح قليلا فتنشأ إهتزازات بلورية (الفونونات). يسمح هذا التفاعل بين الإلكترونات و الفونونات من جعل الإلكترون الأول محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر، مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما البعض مكونين زوجا يسمى بزواج كوبر [12]. كما في الشكل (14-1).



الشكل (14-1): تشكيل أزواج كوبر بسبب إضطراب الشبكة [36].

وهذا ما يطلق عليه حسب النظرية الكمية بمبدأ التفاعل من خلال الفونونات [38].

إن زوج الإلكترونات يمكنه الانتقال ضمن البلورة دون أن يواجه أية إعاقة أو إحتكاك لأن أزواج الإلكترونات تخضع لقواعد إحصاء بوز أنشتاين، فهي تسلك سلوك بوزون ذو سبين صحيح، وهذا البوزون لا يخضع لمبدأ الإسبعاد لباولي و عليه يمكن لعدد غير محدود من الأزواج الإلكترونية أن يتكثف في حالة كمية واحدة، و تتحرك دون مقاومة، و بمجرد التبريد إلى درجات حرارة معينة تنقسم الإلكترونات إلى جزء عادي و جزء فائق [39].

و لقد كان المعتقد السائد عدم وجود طاقة فجوة في المواد الفائقة الناقلية كما هو الحال في النواقل، ولكن تبين تكون فجوة في طاقة الناقل بين الحالات التي تحتوي على الأزواج الإلكترونية والإلكترونات العادية [12]. تعد هذه الفجوة ميزة خاصة بالنواقل الفائقة و هي تمثل الطاقة اللازمة لكسر الرابطة بين إلكتروني كوبر. كما تتكون فجوة في الطاقة بين الحالات المملوءة بالإلكترونات و بين الحالات الفارغة [41]. وقد تنبأت نظرية (BCS) بعلاقة ترابط طاقة الفجوة بدرجة التحول للناقل عند الصفر المطلق الموضحة في العلاقة (1-1) أدناه [38]:

$$E_g = 3.53K_B T_C \quad (1-1)$$

حيث:

E_g : تمثل طاقة الفجوة.

T_C : درجة الحرارة الحرجة.

K_B : يمثل ثابت بولتزمان.

تعد هذه العلاقة من أهم ما تحدثت عنه هذه النظرية التي تنص على أن طاقة الفجوة تتناسب مع درجة الحرارة الحرجة كما يوجد علاقة أخرى تعطي قيمة المجال المغناطيسي الحرج للنواقل و التي تكتب كما في العلاقة (1-2) كالتالي [38]:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - \alpha(T/T_c)^2] \quad (2-1)$$

حيث:

α : ثابت

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

T : درجة حرارة أقل من T_c .

ويعرف $H_c(0)$ على أنه المجال المغناطيسي الذي يدمر الناقلية الفائقة عند درجة حرارة الصفر المطلق [36].

6-1 تطبيقات الناقلية الفائقة

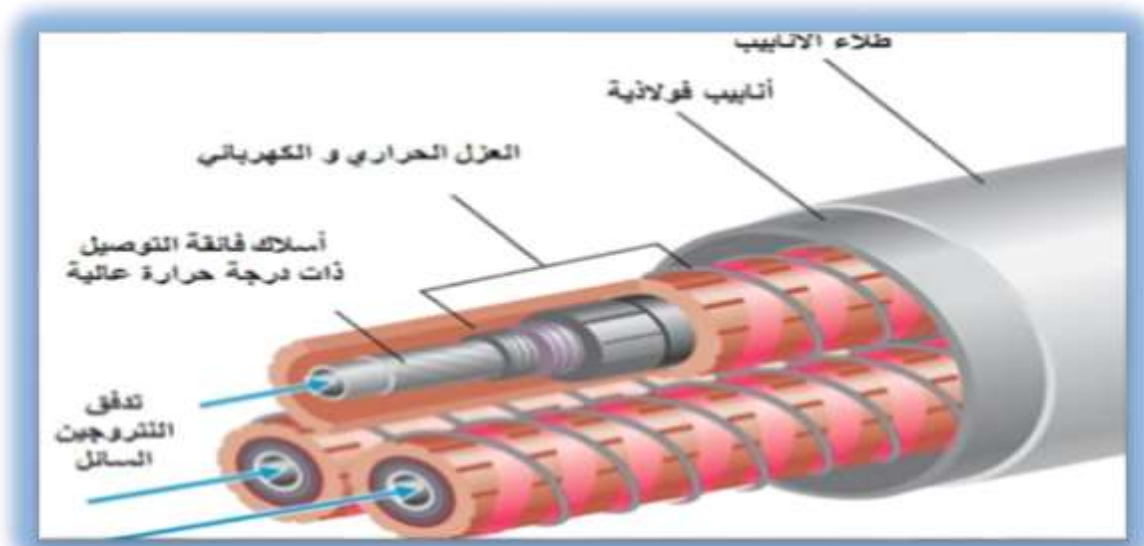
هناك العديد من التطبيقات المختلفة للنواقل الفائقة و ذلك حسب خصائصها الكهربائية و المغناطيسية.

1-6-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية

تعتبر المقاومة المعدومة للمواد الفائقة الناقلية أحد أهم العوامل لإقتصاد الطاقة و عدم ضياعها ولذلك فمن أهم التطبيقات التي تستغل هذه الخاصية:

1-1-6-1 كابلات القدرة

تم تصنيع كابلات من المواد الفائقة بحيث تتحمل تيارات كهربائية تصل إلى خمسة أضعاف ما يتحمله كابل النحاس بنفس الأبعاد و المواصفات [39]. موضحة بصورة في الشكل (1-15).



الشكل (15-1): صورة لكابلات القدرة [37].

2-1-6-1 الآلات الكهربائية

يمكن استخدام الناقل الفائق في توليد مجال مغناطيسي ذو كثافة عالية جدا تمكننا من توليد طاقة عالية جدا ضخمة دون فقد في الطاقة [41].

3-1-6-1 الحواسيب الإلكترونية

هناك تطبيقات عديدة في مجال الإلكترونيات و التي تمتاز بقدرة عالية بفتح و غلق الدارة الكهربائية لتمرير التيار و منعه، و هذا يشكل عنصرا أساسيا في بنية الكمبيوتر [42].

2-6-1 تطبيقات الخصائص المغناطيسية

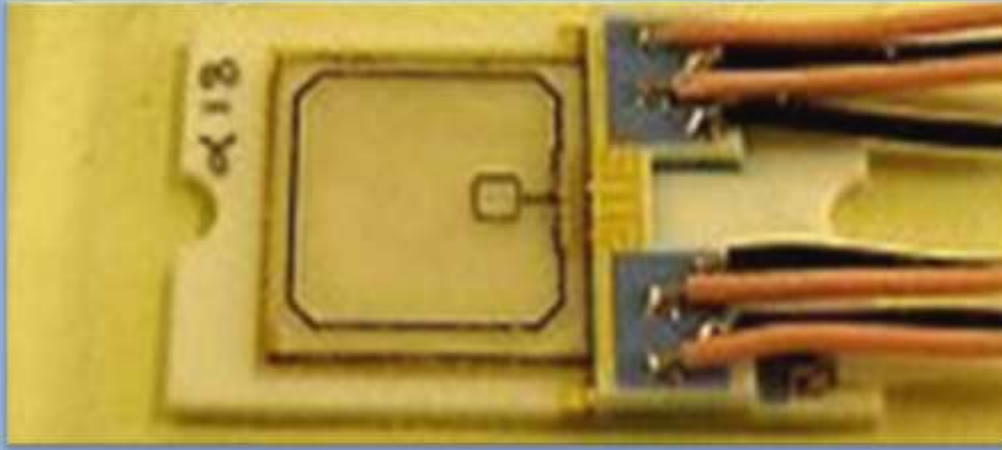
1-2-6-1 التطبيقات الطبية

تستخدم المواد الفائقة الناقلية لتوليد مجال مغناطيسي كبير يسمح لها بالحصول على صور داخل جسم المريض [38]. كما في الشكل (16-1).



الشكل (16-1): جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي MRI [38].

ولتوفير جو خالي من المجالات المغناطيسية الخارجية لدراسة الإشارات الكهربائية و المغناطيسية الصغيرة جدا المتولدة من المخ والقلب أو الجهاز العصبي و لهذا تم صنع جهاز السكويد فائق الناقلية، يحول المجال المغناطيسي الضعيف جدا إلى تيارات قوية الموضح في الشكل (17 -1) [41].



الشكل (17-1): جهاز السكويد [43].

2-2-6-1 القطار العائم

تستغل النواقل الفائقة في صناعة القطارات العائمة و التي تسمى قطار MAGLEV التي تطفو في الهواء و تتحرك بسرعة هائلة تفوق 500km/h كما يوضحه الشكل (18-1) [36].



الشكل (18-1): القطار العائم [37].

3-2-6-1 المغناطيس الفائقة

تستخدم المواد فائقة الناقلية كمغناطيسيات قوية جدا، و تلعب درجة الحرارة دورا مهما في العديد من تطبيقات هذه الأنواع من المغناطيس. يتم إستخدام التبريد بالهيليوم حيث تنخفض المقاومة الكهربائية إلى الصفر. ومنه يمكن الحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من النواقل العادية بعشرات المرات كما في الشكل (19-1) [37].



الشكل (19-1): المغناطيس الفائق [44].

7-1 مركبات النظام BSCCO

إن النظام السيراميكي فائق الناقلية (BSCCO) الذي يتكون من البزموت (Bi)، السترونتيوم (Sr)، الكالسيوم (Ca)، النحاس (Cu) يعد نظاما مهما من بين الأنظمة فائقة الناقلية (HTCS) والتي تمتلك درجة حرارة عالية [30].

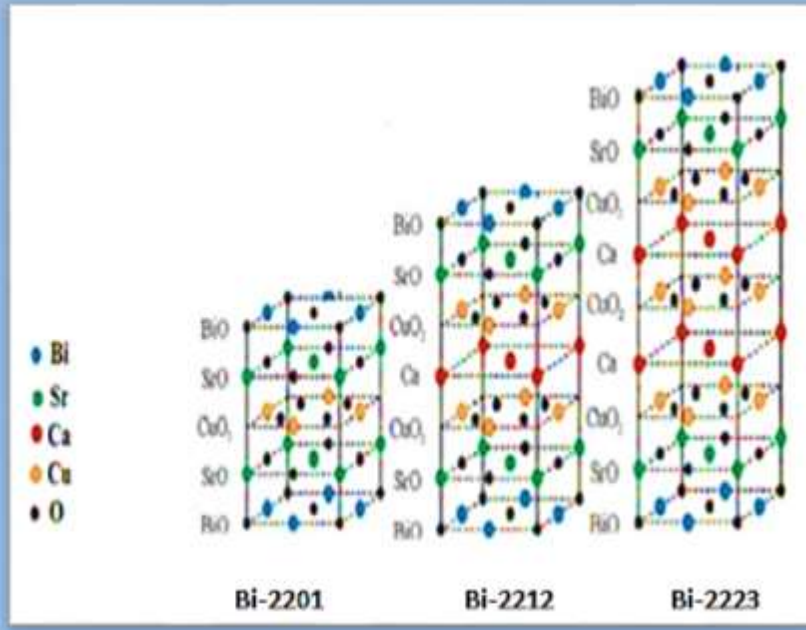
الصيغة الكيميائية العامة لهذا النظام هي: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$

حيث:

n: يساوي 1، 2 أو 3 يمثل عدد طبقات (Cu-O) [45]، للتركيب البلورية الثلاثة للسلسلة المشابهة $\text{Bi-}22(n-1)n$ ، حيث وجد أن درجة الحرارة تزداد بزيادة n لحد n=3 ولقيمة أكثر من ذلك فإن درجة الحرارة تقل.

d: تمثل قيمة الحيود عن الستكيومترية.

يوضح الشكل (20-1) التركيب البلوري للأطوار المهمة للنظام (BSCCO) بحيث تكون طبقات مفصولة بذرة كالسيوم (Ca) من دون أكسجين ويكون عددها n. إن طبقات (CuO₂) تكون محصورة بين مستويات (SrO) و (BiO) [30].



الشكل (20-1): التركيب البلوري لأطوار النظام $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ [30].

يتكون النظام (BSCCO) من ثلاث أطوار لها أهمية كبيرة وهي:

الطور الأول $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ والذي يرمز له بالرمز (Bi-2201) ذو درجة حرارة حرجة تتراوح بين (22-55K) و يحتوي على طبقة واحدة من (CuO_2) [45].

الطور الثاني $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ المعروف بالرمز (Bi-2212) يمتلك درجة حرارة إنتقال حرجة تتراوح بين (50-90K), يحتوي على طبقتين من (CuO_2) مفصولة بطبقة من (Ca).

الطور الثالث هو $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ المعروف بـ (Bi-2223) درجة حرارته الحرجة في المجال (110-118K) [45].

و يعد الطورين (Bi-2212) و (Bi-2223) أكثر أهمية حيث أن درجة حرارتيهما الحرجة أعلى من نقطة غليان النيتروجين السائل (77K) و هو أمر مرغوب فيه خاصة في التطبيقات مثل إنتاج مركبات بشكل أغشية رقيقة [30].

ومن الجدير بالذكر أن هناك طور آخر في النظام (BSCCO) و هو الطور (Bi-2234) الذي يتكون من أربع طبقات من النحاس، ولكن هذا الطور لديه درجة حرارة حرجة أقل من درجة الحرارة الحرجة الموجودة في الطور (Bi-2223) و قيمتها تساوي (90K) و يستخدم هذا الطور في الأغشية الرقيقة [30].

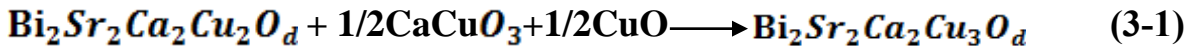
بنية هذه الأطوار تحتوي على طبقات مسطحة من ذرات النحاس و الأكسجين، و هي المسؤولة عن الناقلية الفائقة، و تتناقص المسافة بين الطبقات مع زيادة عدد المستويات حيث تلعب المستويات دور قنوات لنقل الشحنات التي تزود هذه الأكاسيد بالحاملات الفائقة [37].

الجدول (1-1): بعض المعلومات البلورية لمركبات العائلة $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ [36].

الطور	النظام البلوري	ثوابت الشبكة ب Å
Bi-2201	معيني قائم	a=5.37 b=5.372 c=24.59
Bi-2212	معيني قائم	a=5.395 b=5.39 c=30.65
Bi-2223	رباعي	a=b=3.853 c=30.072

1-7-1 البنية البلورية للطور Bi-2223

يتشكل الطور (Bi-2223) ابتداءً من الطور (Bi-2212), وذلك عند إدخال طبقات إضافية من (Cu-Ca-O) بواسطة عملية مشابهة للانتقال الطوري كما في المعادلة (3-1) التالية [30]:



تحتوي الخلية الأساسية للطور (Bi-2223) على ثلاث طبقات من (CuO_2) في كتلة واحدة مفصولة بطبقات من أيونات الكالسيوم على الشكل $(\text{CuO}/\text{Ca}/\text{CuO}/\text{Ca}/\text{CuO})$. في المستوى المركزي (CuO_2) ، تكون كل ذرة نحاس محاطة بأربع ذرات أكسجين (O) حيث تتواجد ذرات النحاس في وسط المستوى القاعدي لهرم الأكسجين. التركيب البلوري للطور (Bi-2223) يتكون من طبقات

(CuO_2) مرتبطة سوياً بواسطة مستويات متخللة وفاصلة من (BiO) و (SrO) حسب الترتيب التالي:

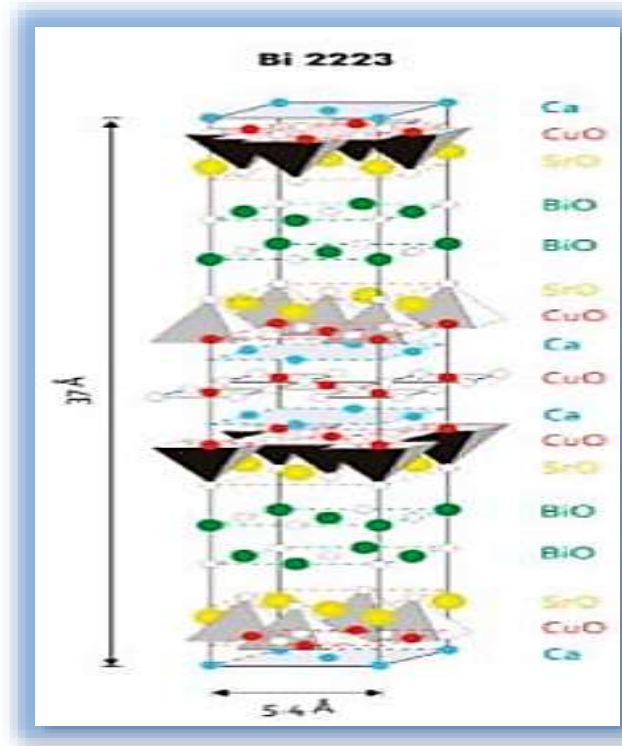
SrO- BiO- BiO-SrO [38] حيث:

BiO: تعمل كطبقة لتخزين الشحنة.

SrO: وظيفتها توصيل الشحنة.

Ca: تعمل كطبقة عازلة و هي محصورة في الحيز بين طبقات النقل لأوكسيد النحاس [30].

كما يبينه الشكل (1-21).



الشكل (21-1): الخلية الأساسية للطور Bi-2223 [38].

الجدول (2-1): إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi-2223 [38].

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

1-1-7-1 تموج البنية البلورية

تتميز هذه المركبات بخاصية التموج والتي تظهر في أطيف حيود الأشعة السينية على شكل قمم تابعة (satellite Peaks) ولتحديدها نحتاج إلى أربعة قرائن خلافا للقمم الأساسية بسبب الإضطراب في مواضع الذرات (الشكل 1-22) مما يولد تموج في البنية البلورية حيث تتزاح الذرات وفقا لشعاع يسمى بشعاع التموج q وهو تركيب لأشعة الفضاء العكسي ويكون عموديا على الأشعة الأساسية للفضاء المباشر (a,b,c) كما تبينه العلاقة (4-1) [38]:

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

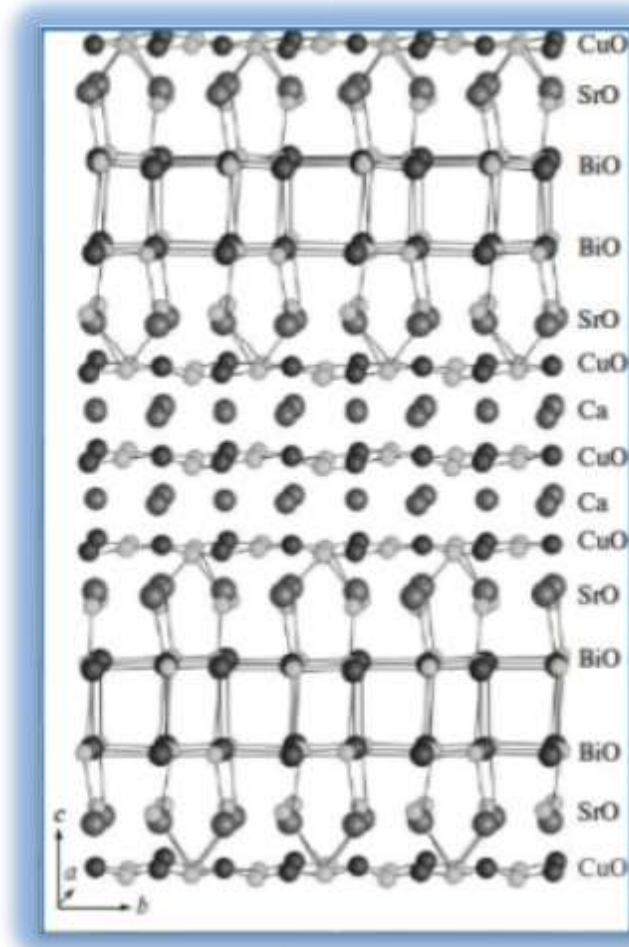
حيث:

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

ومنه فإن هذه المركبات تعرف مواضع القمم بالشعاع H كما في العلاقة (5-1) [38]:

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

(h,k,l,m) أعداد صحيحة.



الشكل (1-22): خاصية التموج في مواضع ذرات الطور Bi-2223 [38].

بينت أغلب نتائج الأبحاث السابقة أن شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ له مركبات وفق (a^* و b^* و c^*) كما هو مبين في الجدول (3-1):

الجدول (3-1): شعاع التموج لأطوار النظام $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$. [38].

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

2-7-1 أثر التطعيم على الطور Bi-2223

منذ إكتشاف المركبات (Bi-Sr-Ca-Cu-O) بذلت جهودا كبيرة لدراسة خصائصها فائقة الناقلية عن طريق إستبدال جزئي أو إضافة عناصر لها. يعتمد تعزيز أو تدمير خصائص الناقلية الفائقة على خصائص العناصر المطعمة في التركيب البلوري حيث يتم التطعيم في مواقع مختلفة من نظام (BSCCO) بواسطة العناصر الترابية النادرة، المعادن القلوية و المعادن الإنتقالية [46].

وقد توصلت الدراسات السابقة إلى ما يلي:

- ✓ تغيرات في الخواص الكهربائية و البنيوية بدلالة تركيز التطعيم [46].
- ✓ زيادة تركيز التطعيم بالترابيات النادرة يخفض في درجة الحرارة الحرجة [38].
- ✓ التطعيم بالفلزات القلوية مثل (Rb) و (K) و (Cs)، في النظام (Bi-2223) بنسبة 30% تؤدي إلى زيادة (T_c)، وكثافة التيار الحرج و إنخفاض في مقاومة الحالة العادية [46].

نلخص في الجدول (4-1) أهم الدراسات و النتائج حول أثر تطعيم الطور (Bi-2223):

الجدول (4-1): أهم الدراسات و النتائج حول أثر تطعيم الطور (Bi-2223).

المرجع	نتائج التطعيم	نوع التطعيم	العنصر المطعم/ مكان التطعيم
[45]	1-تركيب بلوري معيني قائم. 2-تحتوي على الأطوار (Bi-2201 و Bi-2212 و Bi-2223) 3-تصل ($T_c=123K$) عند القيمة ($X=0.4$)	إستبدال جزئي	Bi/Pb
	1- تغير النظام البلوري من المعيني القائم إلى الرباعي بزيادة		

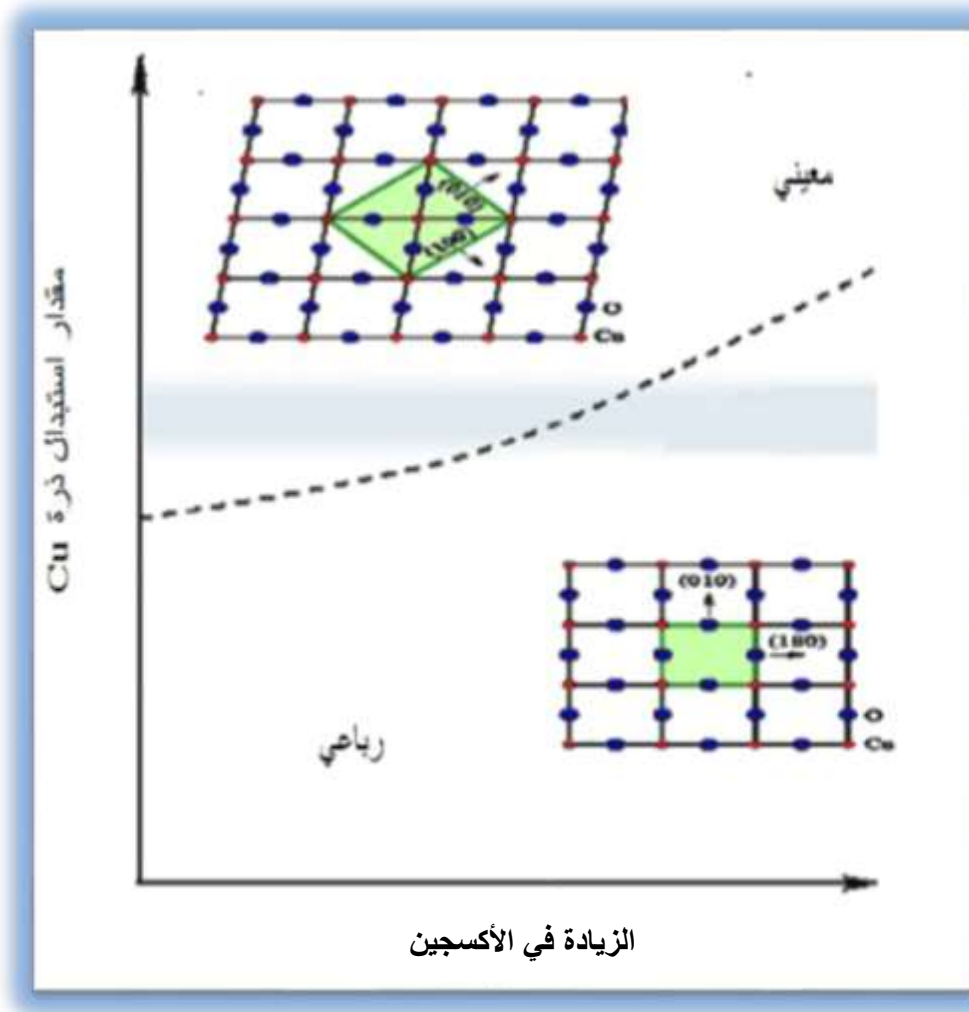
[38]	(La). 2- تتناقص نسبة الطور (Bi-2223) وزيادة نسبة الطور (Bi-2212). 3- إنخفاض (T_c) ويصبح سلوك شبه ناقل مع زيادة تركيز (La).	إستبدال جزئي	Ca/La
[45]	1- التركيب البلوري معيني قائم. 2- عينات ($X=0.5, 0.1$) تسلك سلوك شبه ناقل. 3- عينات ($X=0.15, 0.2$) تسلك سلوك ناقل فائق وذلك عند التبريد الشديد إلى درجة حرارة النتروجين السائل. 4- $T_c=(110-115K)$	إستبدال جزئي	Cu/La
[30]	1- جميع العينات ($0.6 \leq x \leq 1$) ، ($0 \leq y \leq 0.5$) ذات تركيب معيني قائم. 2- العينات تحتوي على الطورين Bi-2212 و Bi-2223 بالإضافة إلى أطوار أخرى. 3- إستبدال كمية قليلة من الباريوم (Ba) تعمل على رفع درجة الحرارة الحرجة T_c . 4- الزيادة في تركيز الأنتيمون تعمل على نقصان $T_c=94K$. 5- تتحول العينات إلى أشباه نواقل أو عوازل بزيادة تركيز الباريوم (Ba) إلى ($0.5, 0.4$) وزيادة الأنتيمون إلى ($0.3, 0.2$) على التوالي.	إستبدال جزئي	Bi/Pb Sr/(Ba,Sb)
[30]	1- تحول المركب إلى شبه ناقل بزيادة تركيز (La) و (Sm). 2- درجة الحرارة الحرجة ومعامل الشبكة (C) لهما علاقة طردية. 3- درجة الحرارة الحرجة T_c و تركيز (La) و (Sm) بينهما علاقة عكسية.	إستبدال جزئي	Bi/La Sr/Sm
[30]	1- زيادة درجة الحرارة الحرجة إلى ($125, 127, 130K$). للسبب ($X=0.2, 0.3, 0.4$) على التوالي. 2- إنخفاض تدريجي للمقاومة مع نقصان في (T_c) في النسب المتبقية ($X=0.1$ و 0.5)	إستبدال جزئي	Bi/Cu
[38]	1- ظهور الطور (Bi-2223) في دفعة 1 و 2 في العينات ($X < 0.7$). 2- ظهور بعد ثنائي الأبعاد دون أي تقاطع.	إستبدال جزئي	Ca/Gd

[38]	1- لم يتم تحسين خصائص النظام (BSCCO) جزئي	إستبدال	Sr/RE
[38]	1-التبلور يكون وفق النظام المعيني القائم. 2-وجود طورين (Bi-2212 و Bi-2223). 3-تحسين من خصائص النقل و كثافة التيار الحرجة للنظام(BSCCO). 4-إستقرار (Dy) المضافة بين حدود الحبوب. 5-زيادة ظهور الطور (Bi-2223) بزيادة تركيز (Dy).	إضافة	Dy
[30]	1- وجود طورين (Bi-2212 و Bi-2223). 2- تحسين الناقلية بزيادة تركيز (Nb) حيث أن إضافة كمية قليلة جدا من (Nb) لم يحسن من تشكيل (Bi-2223) ولكن يحسن من الناقلية بين الحبيبات و التي تؤدي الى خصائص فائقة النقل أفضل في نظام (BSCCO).	إضافة	Nb ₂ O ₅

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

تعتمد درجة الحرارة الحرجة (T_c) للمركبات فائقة الناقلية ذات درجة حرارة العالية على مقدار الأوكسجين في المركب و على ترتيب ذرات الأوكسجين في مستويات (CuO_2) الأساسي. حيث أنه وعند إنخفاض الأكسجين و التطعيم بالشوائب يتأثر كل من التركيب البلوري و الخواص الكهربائية، و هذا من شأنه أن يساعد في فهم ميكانيكية الناقلية الفائقة عالية درجة الحرارة (HTCS) [47].

و عادة ما يحدث تحول في النظام البلوري من المعيني القائم إلى الرباعي عند تزايد كميات الأكسجين في مركبات البزموت كما يبينه الشكل (1-23):



الشكل (1-23): الانتقال من النظام المعيني القائم إلى الرباعي مع زيادة الأكسجين [47].

8-1 الخاتمة

في هذا الجزء النظري تم تناول ظاهرة الناقلية الفائقة، بما في ذلك تاريخ إكتشافها، تعريفها، أنواعها، خصائصها وتطبيقاتها، بالإضافة إلى عرض صورة مبسطة لبنية مركبات نظام BSCCO عامة و الطور Bi-2223 خاصة و آثار التطعيم عليه.

مراجع الفصل الأول

المراجع بالعربية

- [1] م. نمر دعبس، " الخصائص الكهربائية والمغناطيسية في الفيزياء"، الناشر دار عيذاء للنشر، 2005.
- [2] ج. يحي النوري، " فيزياء الحالة الصلبة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 1990.
- [5] د.أ. صديقي، " نبذة عن المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها"، محاضرة، القاهرة، 2017.
- [12] س. ديلمي، "تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة الناقلية"، أطروحة دكتوراه، جامعة محمد بوضياف، المسيلة، 2020.
- [17] ح. محمد جواد حيدر، "تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية و الكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة"، دكتوراه في فلسفة الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2019.
- [18] إ. حسين، "دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد"، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2017.
- [21] ز. طارق خضير، "المواد فائقة التوصيل و تطبيقاتها الصناعية"، المقال العلمي الأسبوعي، كلية العلوم، جامعة ديالى، 2021.
- [22] س. بعافو، إ. شعبانة، "دراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية للنواقل الفائقة MgB_2 باستعمال البرنامج WIEN2k"، مذكرة ماستر، ورقلة، الجزائر، 2020.
- [25] أ.د. يسري مصطفى، أ.د. أحمد الغامدي، "فيزياء الحالة الصلبة و تطبيقاتها"، مركز النشر العلمي، جامعة الملك عبد العزيز، 2013.
- [30] ح. صاحي حسين، "تحضير و دراسة تأثير إضافة كل من (La و In) على المركب فائق التوصيل $Bi_{2-x}In_xSr_2Ca_2Cu_{3-y}La_yO_{10+\delta}$ "، دكتوراه في فلسفة الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2017.
- [31] م. الضوجاء النبي محمد، "تكميم طاقة التذبذب المغناطيسي للمواد الخزفية فائقة التوصيل"، ماجستير في الفيزياء، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا، 2015.
- [36] م. وليد عبد الرحمان، "تحضير مركبات Y-Ba-Cu-O فائقة التوصيل و دراسة خصائصها التركيبية و الكهربائية"، ماجستير في علوم الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2019.
- [37] ز. زين، ب. عوين، "تشخيص المركب فائق الناقلية $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ المحضرة بطريقة بيتشيني"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2020.
- [38] د. نسيب، ص. بية، "تحضير و دراسة بنية أحد مركبات العانلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.
- [39] ح. ضرغام، م. كرار، "المواد فائقة التوصيل"، جامعة القاديسية، العراق، 2021.
- [41] ا.د. م. أمين سليمان، ا.د. ا. فؤاد باشا، ا.د. ش. ا. خيرى، "فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، الطبعة الأولى، 2005.

[44] ف. ف. وحيد علي، "تأثير ظروف التحضير على المركب الفائق التوصيل $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ "، ماجستير في علوم الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2019.

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

المراجع بالأجنبية

[3] Z. M. Galasiewicz, "Superconductivity and Quantum Fluids", Pergamon resswarsaw, Vol. 29, 1970.

[4] H. K. Onnes, "The Superconductivity of Mercury", Comm. Phys. Lab. Univ, Leiden, 122-124, 1911.

[6] S. Lundqwist, "physics 1901-1911", world scientific, 1998.

[7] N. B. Kopnin, "introduction to then theory of superconductivity", Helsinki university of technology, p5, 2009.

[8] W.Meissner and R. Ochsenfeld, "A new effect on superconductivity", Nature wissen chaften, Vol. 21(44), p787-788, 1933.

[9] C. P. Poole and H. A. Farach, "superconductivity", Elsevier Ltd, 2th edition, p409, 2007.

[10] T. P. Sheahen, "Introduction to High-temperature superconductivity", Western Technology Incorporated Derwood, Maryland, 2002.

[11] F. London, "superfluids", Wiley, Newyork, Vol. 1, 1950.

[13] B. D. Josephson, "Possible new effects in superconductive tunneling", Phys. Rev, Vol. 108, p1175, 1957.

[14] A. Aljurani, "characterization and properties of the superconducting $Hg_{1-x-y}Tl_xPb_yBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ system", PHD. University of Baghdad college of Education for pure science (Ibn Al-haitham), 2007.

[15] H. Onnes, "Disappearance of the electrical resistance of mercury at heluim temperature", Inproceedings Koninklijke Academie van wetenschappente Amsteralan, p113-115, 1911.

[16] J. G. Bednorz and K. A. Miller, z. phys. Bull, "possible high Tc SC in the Ba-La-Cu-O System", conversed matter , Vol. 64, 189, 1986.

- [19] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. aymond McBride, M. Debessai, H. vindana, K. vencatasamy, K. V. lawler, A. salamat and R. P. Dias, "**Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride**", Nature, Vol. 586, 373-377, 2020.
- [20] J. Zaho, "**one gap. Two gaps. Universality in High temperature superconductor**", PhD. These Dept physics, Graduate college, university of Illinois at Chicago, 2012.
- [23] H. K. Onnes, "**the resistance of pure Mercury at Helium temperature**", commun, phys. Lab. Univ. Leiden, 12, 1,1911.
- [24] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "**fondamentals of Materials science and Engineering An Integrated Approch**", 3rd edition , john wiley sons, Inc. pp 780-781, 2008.
- [26] R. Wesche, "**physical properties of high-temperature superconductors**", John Wiley and sons, LTd 2015.
- [27] M. H. korichi and L. Guedjati, "**Etude modelisation et realisation d' un système de lévitation a' base de superconducteur**", These d'Ingénieur, Université de Biskra, 2010.
- [28] M. A. Omer, "**Elementary solide state physic**", (superconductivity ch. 10) Addison –wesley, 1974.
- [29] A. Maqsood and M. Maqsood, "**proceeding of the international workshop held at Rajshahi university**", Bangladesh, edited by AKMA Islam, 28 Oct-1Nov. 1996.
- [32] A. C. Rose-Innes and E. M. Rhoderick, "**introduction to superconductivity**", McGraw-Hill, New york, 1978.
- [33] A. Khoryushin, "**Improvement of current-carring capabilities of high-temperature superconducting thin films and heterostructures**", ph. D. thesis, p8, 2011.
- [34] J. S. Blakemore, "**Solids state physics**", chs W. B. Saunders company Philadelphia. London. Toronto, 1970.
- [35] C. Kittel, "**physique de l'état solide**", De. Dunod, paris, 357, 1983.
- [36] S. Acharys, "**studies on superconductor Nano composite of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ / $BiFeO_3$** ", Doctora dissertation National, Insitute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- [40] R. A. Levy, "**principle of solid state physics** ", 1st edition, Academic press (London) ltd, 1975.

[42] R. Wohlf and J. William, "**Modern physics from A to Z**", Wiley, 1994.

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

المواقع الإلكترونية

[42] <https://en.wikipedia.org/wiki/SQUID> (14-04-2022).

[43] <https://american Magnetic. Com> (14-03-2022).

الفصل الثاني

طرق تحضير العينات

وتقنيات تشخيصها

1-2 المقدمة

تعد المواد فائقة الناقلية المعتمدة على قاعدة البزموت ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{2n+4+d}$) موضوعا شيقا للدراسة [1]. تسمح طرق التحضير المتعددة بإنتاج مركبات ذات خصائص معينة حيث تعتمد هذه الطرق على المركب المحضر والخواص الفيزيائية التي يمتلكها و المراد دراستها [2]. يتضمن هذا الفصل شرح دقيق للطرق المعتمدة في تحضير عينات الطور (**Bi-2223**) والمنتمي للعائلة (**Bi-Sr-Ca-Cu-O**) والمطعم بعنصر الغادولينيوم (**Gd**) في مواضع البزموت، مع وصف تفصيلي لجميع التقنيات المستخدمة في تشخيصها [1].

2-2 طرق تحضير العينات

لتحضير عينات فائقة الناقلية للطور (**Bi-2223**) هناك العديد من الطرق ويمكن تقسيمها حسب مسارها إلى:

✓ المسار الجاف.

✓ المسار الرطب.

هذا الفصل يقتصر على دراسة المسار الرطب فقط.

1-2-2 المسار الرطب

طرق هذا المسار تنتج مسحوق أكثر تجانسا مع حبيبات جد دقيقة تصل إلى حجم النانو ويعتمد مبدؤها على التحلل ثم الترسيب ثم التجفيف و نذكر منها [1]:

✓ طريقة الترسيب.

✓ طريقة الإنحلال الحراري.

✓ طريقة محلول-هلام.

وتعتبر طريقة محلول-هلام أهم هذه الطرق [2].

1-1-2-2 تقنية محلول-هلام

تم إكتشاف هذه التقنية قديما منذ حوالي 200 سنة، بفضل أعمال العالم إيليمان (**Ebelmen**) [1]. ولكن لم يبدأ العمل بها إلا في ستينات القرن الماضي وتزايدت إستخداماتها في السنوات الأخيرة لما لها من مميزات غير موجودة في طرق التحضير التقليدية وخصوصا الحرارية [3].

هي أحد الطرق الكيميائية الرطبة التي تستعمل في تحضير كثير من المواد وكذلك الأكاسيد اللاعضوية ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها إلى بنى زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، ويمكن تعريفها من وجهة نظر ترموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبيا عند درجات حرارة معينة، بدءا من الطور السائل (المحلول)، ويمكن بهذه التقنية الحصول على مسحوق متجانس ذو حجم نانوي يصل إلى ما يقارب 40nm أو أقل. في هذه الطريقة تكون المواد الأولية المطلوبة للتحضير على شكل نترات، كلوريدات، الكوسيدات وأسيئات [4]. وتعتمد هذه الطريقة على طبيعة الهلام المتشكل:

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

الهلام الحبيبي (**Particulate gel**): وهو عبارة عن شبكة من الحبيبات الناجمة عن تهلم المعلق الحبيبي [2].

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

يتم في هذه العملية تحويل محلول من المركبات المعدنية أو معلق من الجزيئات الدقيقة جدا في سائل والتي تسمى الصل (محلول) إلى كتلة لزجة جدا وتسمى الجل (الهلام)، وفق ثلاث مراحل:

2-2-1-1-1-1-1-2-2 مرحلة الحلمأة

الحلمأة أو ما يسمى hydrolysis هي عبارة عن مزيج من كلمتين يونانيتين [5]:
hydro: تعني الماء.
lysis: تعني التحلل أو الإنهيار.

في هذه المرحلة تتفكك المادة الابتدائية (الكوكسيدات وكلوريدات المعادن) إلى مونوميرات عند إضافة الماء لها و التحصل على محلول غرواني عن طريق الخلط الميكانيكي و الذي يقوم بتوزيع (تشتت) جزيئات بحجم (1-0.1) ميكرومتر، في المذيب (الماء) تكون فيه الحركة البروانية مهيمنة على قوة الجاذبية فتمنعها من الإستقرار و بذلك يتشكل خليط متجانس.
تستخدم الحموض والقلويات القوية كمحفزات في هذه المرحلة، كونها تعتمد على قيمة PH الوسط إذ تؤثر هذه الحموض والقلويات القوية على سرعة التفاعل بشكل كبير، فكلما زاد تركيز المحفز زادت سرعة الحلمأة [6].

2-2-1-1-1-2-2 مرحلة التكتاف

في هذه المرحلة تتحد جزيئات (أو وحدتين من مجموعات وظيفية داخل الجزيء) الناتج عن الحلمأة لتشكيل جزيء أكبر [7]، يتمثل في شبكة بوليمير مصنوعة من روابط أكاسيد معدنية نتيجة لإزالة المذيب (الماء أو الكحول). تزيد هذه العملية من لزوجة المحلول مع نمو شبكة البوليمير حيث تقل المسامية و تزيد السماكة بين الجسيمات الغروية إلى أن تصبح كتلة لزجة (هلام) [8].


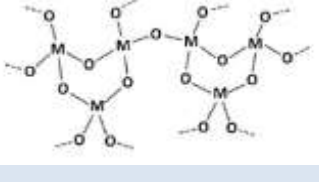
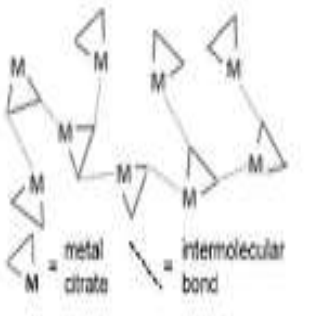
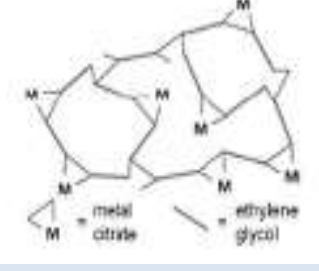
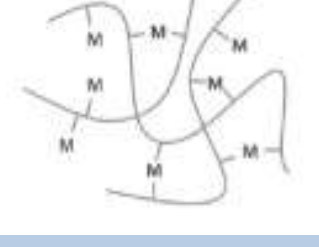
2-2-1-1-1-3-2-2 مرحلة التجفيف

تعتمد هذه المرحلة على إزالة فائض المذيب من الهلام، حيث يمكن أن تتطور ضغوط كبيرة تتسبب في تكسير المواد الهلامية، و لا يمكن إيقافها إلا بتقليل سطح السائل بإزالة المسام الصغيرة جدا أو إضافة المواد الخافضة للتوتر السطحي، عن طريق التبخر الشديد الحرج والذي يوقف تفاعل الأجزاء الصلبة و السائلة.
وفي هذه المرحلة يمكن تحديد بنية الناتج المراد الحصول عليه، فيمكن أن يكون على شكل مادة مسامية منخفضة الكثافة أو فيلم رقيق [8].

2-2-1-1-2-2 أنواع طريقة محلول-هلام

يمكن تصنيف طريقة محلول-هلام حسب الهلام المستعمل كما في الجدول (1-2) التالي:

الجدول (1-2): تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة [8].

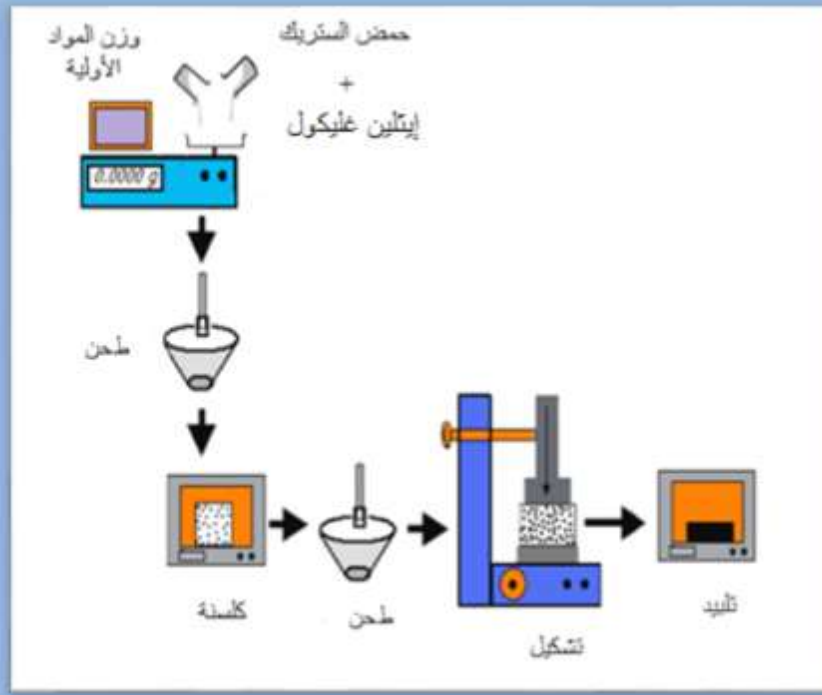
أنواع الهلام	الرابطة	المصدر	شكل الهلام
غرواني	الجزئيات متصلة بواسطة رابطة فاندر فالس أو الرابطة الهيدروجينية	أكسيد المعادن أو محاليل هيدروكسيلية	
البوليمرات اكسانو معدنية	البوليمرات غير عضوية المتصلة بروابط تكافؤية أو بين الجزيئات	التحلل المائي وتكثيف الكوكسيدات المعدنية	
المعادن المعقدة	ترابط ضعيف للمعادن المعقدة	محاليل مركزة للمعادن المعقدة مثل سترات المعدن المائي أو اليوريا المعدنية الإيثانولية غالبا من الراتنجات أو المواد الصلبة الزجاجية بدلا من المواد الهلامية.	
بوليمر معقد 1 معقدات قابلة للبلمره (طريقة بيشيني)	البوليمترات العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	أسترة بين كحول بولي هيدروكسي مثل إيثيلين غلايكول و حمض الكربوكسيل مع معدن معقد مثل سترات معدنية.	
بوليمر معقد 2 بوليمرات منسقة ومتشابكة	البوليمرات العضوية متصلة فيما بينها بروابط جزيئية	بوليمر منسق مثل الجينات و محاليل الأملاح المعدنية	

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

3-1-1-2-2 طريقة بيشيني Pechini

هي أحد فروع طريقة محلول-هلام كونها تتبع نفس الخطوات الرئيسية لها. سميت على إسم مخترع النسخة الأصلية براءة الإختراع (Maggio Pechini) 1967. كما تسمى أيضا بطريقة المعقدات القابلة للبلمره. تعتمد هذه الطريقة على قدرة بعض الأحماض الألفا الكربوكسيلية (حمض

الستريك، EDTA) على تشكيل مركبات معقدة على شكل حلقة حول الكاتيونات أو إزالة معدن ثقيل، وذلك عند خلطها بمحلول مائي من أكاسيد أو أملاح مناسبة. يتم بعد ذلك تسخين المحاليل التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة في وجود عامل مساعد على البلورة (الإيثيلين غلايكول)، للحصول على مادة هلامية. عند إزالة الماء الزائد عن طريق التسخين، يتشكل هلام بوليميري صلب يحتوي على الأيونات موزعة بشكل متجانس. يتحلل الناتج (هلام) أو يتفحم عند تسخينه (عمليات كلسنة) في الفرن في الهواء، لحرق المادة العضوية. و في النهاية يتم الحصول على أكاسيد مختلطة، يكون فيها حجم الجسيمات صغير للغاية كما في الشكل (1-2)[8].



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

1-3-1-1-2-2 إيجابيات طريقة بيشيني Pechini

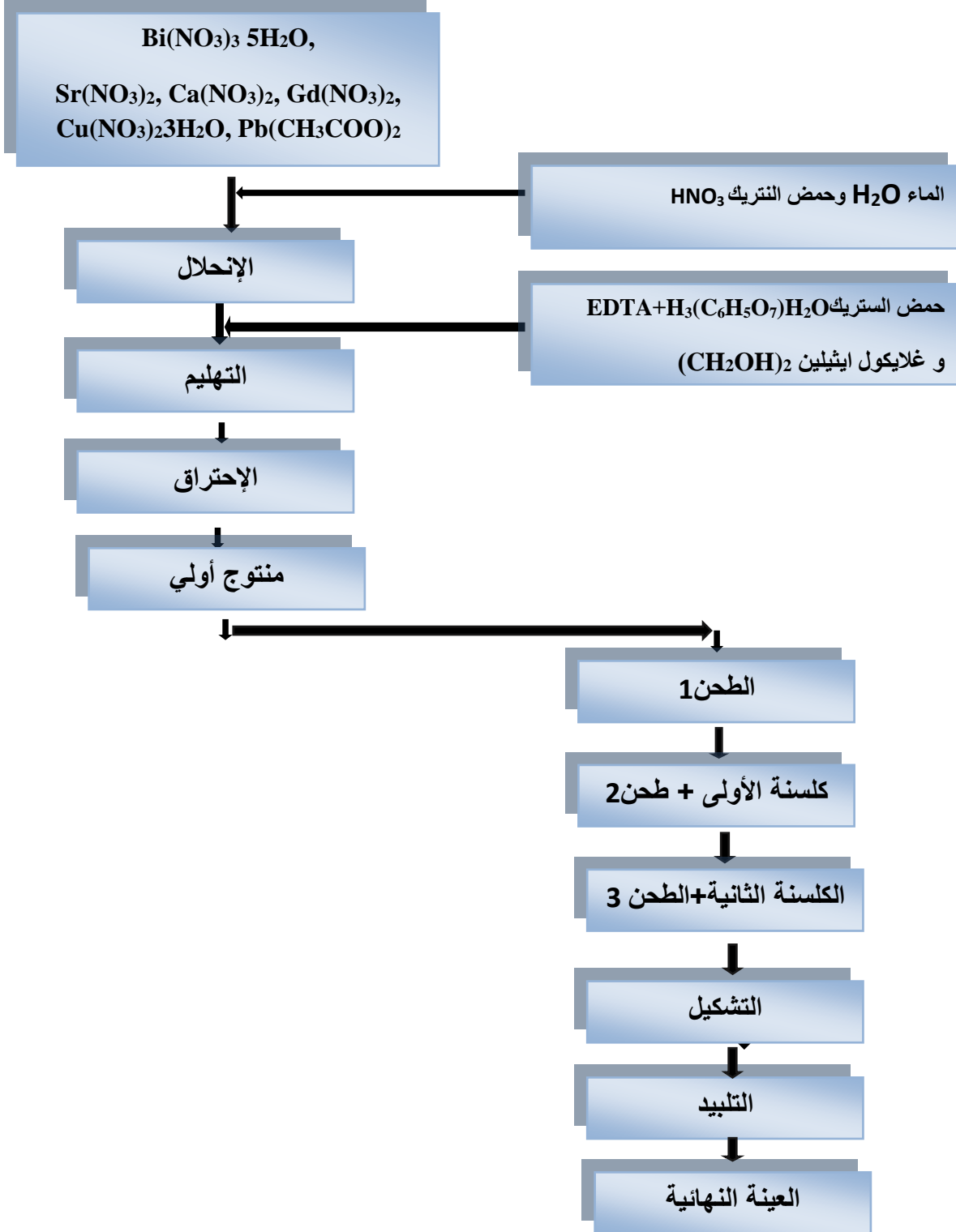
- ✓ تتميز طريقة محلول- هلام و بالتحديد طريقة بيشيني بالعديد من النقاط الإيجابية أهمها:
- ✓ إنتاج مساحيق ذات حبيبات نانوية.
- ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة عالية.
- ✓ تجانس تام للمنتج النهائي نتيجة المزج على المستوى الجزيئي.
- ✓ الحصول على منتج ذو نقاوة عالية ونسبة الطور المراد الحصول عليه تكون كبيرة مقارنة بطرق أخرى [4].

2-3-1-1-2-2 سلبيات طريقة بيشيني Pechini

- من سلبيات هذه الطريقة أنها:
- ✓ ارتفاع سعر المواد الأولية المستخدمة لتحضير (نترات، أحماض كربوكسيلية) مقارنة بالأكاسيد.
- ✓ إنبعاث غازات سامة في الإحتراق وأيضا خلال الكلسنة مثل: CO_2 , NH_3 [2].
- ✓ المسحوق الناتج عالي التكتل لذا يحتاج قبل إجراء الكلسنة إلى إجراء عملية الطحن البسيط لكي يتم الحصول على الطور المطلوب [4].

3-2 تحضير العينات المدروسة

لقد تم تحضير العينات اعتمادا على طريقة محلول-هلام و تحديدا تقنية بيشيني بداية بوزن المساحيق والتي هي على شكل نترات ووصولاً إلى المركب الفائق الناقلية والذي ينتمي للطور (Bi-2223) مرورا بالمراحل الموضحة في الشكل(2-2).



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

4-2 طرق تشخيص العينات

- من أجل التأكد من الطور المطلوب (**Bi-2223**) و دراسة أثر التطعيم بالغايدولينيوم في الخصائص البلورية تم الاعتماد على عدة تقنيات أهمها:
- ✓ مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
 - ✓ إنعراج الأشعة السينية (DRX).
 - ✓ المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).
 - ✓ مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).
 - ✓ المعايرة الإيدومترية.

1-4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء

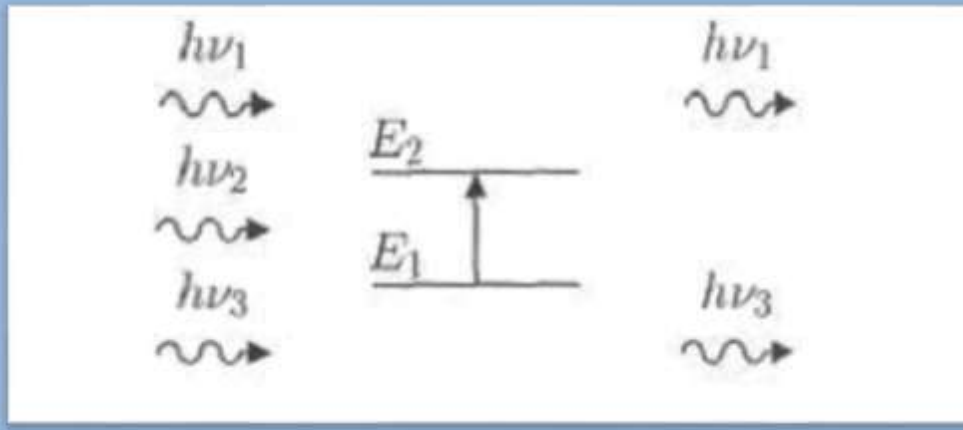
في عام 1800 إكتشف العالم وليام هيرشل (**William Herschel**) الأشعة تحت الحمراء غير المرئية، وهي أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي. ويشمل مجموعة من التقنيات وأشهرها مطيافية الإمتصاص وتستخدم هذه المطيافية في تحديد المجاميع الفعالة في المركبات قيد الدراسة وتعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد فهي تمكننا من التعرف على بنية المادة دون التأثير على خصائصها وتعتمد على دراسة الأطياف الممتصة من قبل العينة ويحصر مجالها ما بين (0.7mm - 50mm).

لا تكتفي طاقة الإشعاع الأحمر ($20-1400\text{cm}^{-1}$) بإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات، إمتطاط وإنتناء في الروابط (**Stretching and Bending Vibrations**). جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها إهتزازات من هذا النوع لذا تمتص في المنطقة تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الإمتصاص تغير في عزم ثنائي القطب. حدوث هذه الإهتزازات يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق [9]:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (**infrared Near**): وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر.
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (**infrared Far**): وهي التي تكون الأقرب إلى أشعة المايكرويف.
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (**infrared Med**): وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين. إن المنطقة الوسطى للأشعة تحت الحمراء تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية و هذا ما يُمكن من تحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [1].

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

تهتز الجزيئات الطبيعية تبعاً لجميع أنماط إهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، ومع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيية إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر إهتزاز الأنماط العادية للجزيء، فإن هذا الجزيء سوف يدخل في الرنين ويهتز بسعات كبيرة جداً، أو بعبارة أخرى الفوتون الذي طاقته تكون مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول طاقته إلى طاقة إهتزاز في هذه الظاهرة [9] كما في الشكل (2-3).



الشكل (2-3): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [10].

حيث يمتص فقط الفوتون الذي طاقته $h\nu$ مساوية لطاقة إنتقال (E_2-E_1) وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث، يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم إنبعاتها في منحى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، حيث يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن لكل نمط إهتزاز حركة وحيدة للجزيء، يعني أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [9].

لتشخيص العينات بمطيافية الأشعة تحت الحمراء تم إستعمال جهاز من نوع (**Thermo Fisher Nicolet iS5**) الموجود على مستوى كلية العلوم الدقيقة بجامعة الوادي والمبين في الصورة المعروضة على الشكل (2-4).



الشكل (2-4): مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل و لواحقه.

2-4-2 الأشعة السينية

2-4-2-1 تعريف الأشعة السينية

من أجل رؤية الأشياء بالعين المجردة يستلزم وجود الضوء المرئي، ولمعرفة ترتيب الذرات في المادة أو الأيونات أو الجزيئات في بلوراتها، يستلزم وجود ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، يتمثل في

الأشعة السينية [1]، والتي تم إكتشافها عام 1895م من قبل العالم الألماني وليام رونتينج الموضح في الشكل (2-5).

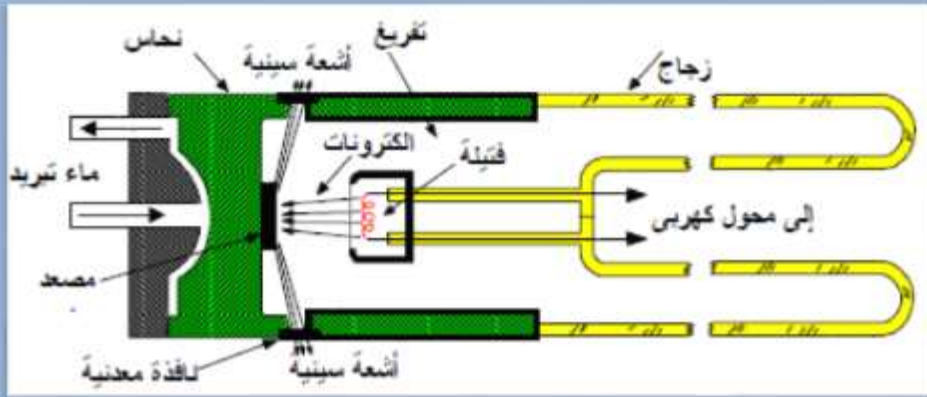
فالأشعة السينية (X- Ray) هي موجات كهرومغناطيسية تنتج من إصطدام إلكترونات معجلة بطاقة عالية بمادة الهدف ذات الوزن الذري الكبير، يتراوح مدى أطوالها الموجية بين $(0.01-100) \text{ \AA}$ فهي أشعة ذات طاقة عالية نسبياً [11].



الشكل (2-5): العالم الألماني رونتينج [12].

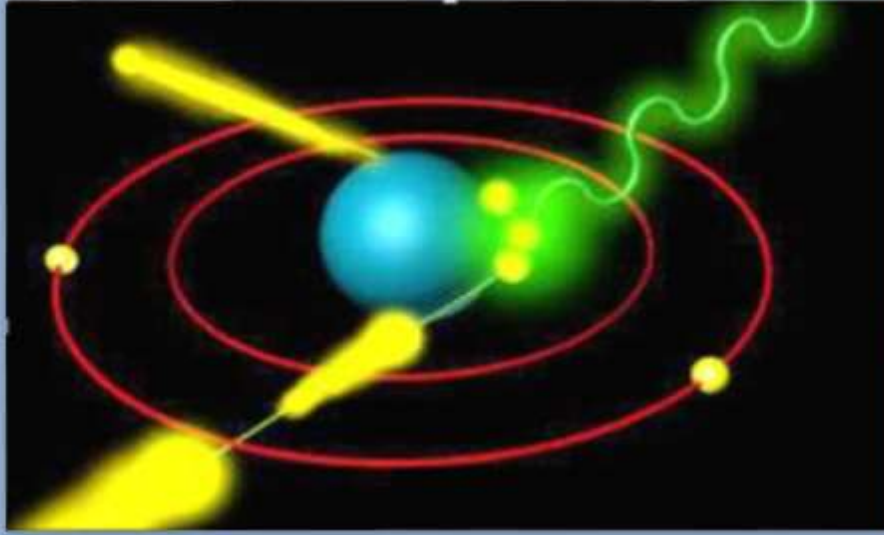
2-2-4-2 توليد الأشعة السينية

يشكل الإلكتروود قلب جهاز إنتاج الأشعة السينية و الذي يتكون من مصعد و مهبط تتولد داخل أنبوبة زجاجية عرفت تاريخياً بأنبوبة كوليدج. هذه أنبوبة مفرغة من الهواء إلى درجة كبيرة جداً ($10^{-3} - 10^{-4} \text{ mmHg}$) [13] الموضحة في الشكل (2-6). يتكون المهبط من مادة غنية بالإلكترونات (فتيل التسخين) وهو أيضاً مصدر الحزمة الإلكترونية، ويصنع هذا الفتيل بشكل لولبي من مادة التنجستين عادةً وذلك لسببين: كون التنجستين يتميز بعدد ذري كبير ($Z=74$) ويمتلك درجة إنصهار كبيرة جداً ($T_f, w = 3370 \text{ }^\circ\text{C}$) يحاط فتيل التسخين بإسطوانة مشحونة سلباً تدعى إسطوانة التركيز، وذلك من أجل تجنب تباعد الإلكترونات الصادرة عن الفتيل بسبب تدافع الإلكترونات فيما بينها. أما المصعد فهو عبارة عن صفيحة معدنية [13]. تنتج الحزمة الإلكترونية عن طريق تسخين الفتيل وذلك بتمرير تيار تسخين تبلغ شدته بضع أمبيرات (المفعول الكهروحراري).



الشكل (2-6): رسم تخطيطي لأنبوبة توليد الأشعة السينية [14].

يطبق فرق جهد بين المصعد والمهبط فيساعد على تعجيل الحزمة الإلكترونية الصادرة عن الفتيل باتجاه المصعد يصل حتى 200KV، ونتيجة لذلك تصطدم حزمة الإلكترونات المسرعة بذرات المصعد فإن هذه الإلكترونات تعمل على الإصطدام بالإلكترونات الذرات في المدارات الداخلية القريبة من نواة الذرة والتي تكون طاقتها كبيرة. يقوم الإلكترونون في مدار أعلى بسد الفراغ الذي حدث مما يسمح بإطلاق فوتون يحمل فرق الطاقة بين المستويين ولأن الفرق بين مستويي الطاقة كبير فإن الفوتون الناتج يكون فوتون الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (7-2) [13].



الشكل (7-2): شكل يوضح إصطدام الإلكترونات الحرة بالذرة [13].

3-1-3-2 قانون براغ للحيود

تكون المادة في معظم حالاتها عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية، مترابطة بشكل منتظم، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات بينية تدعى بالمسافات بين المستويات الشبكية d_{hkl} حيث (hkl) قرائن ميلر [1].
ففي عام 1913 تمكن وليام لورانس براغ (W. L. Bragg) من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، والذي يمكن من خلالها تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة بلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات البلورية ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء [15]، و توصل إلى وضع معادلة سميت بإسمه قانون براغ وفق العلاقة (1-2) [13]:

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

حيث

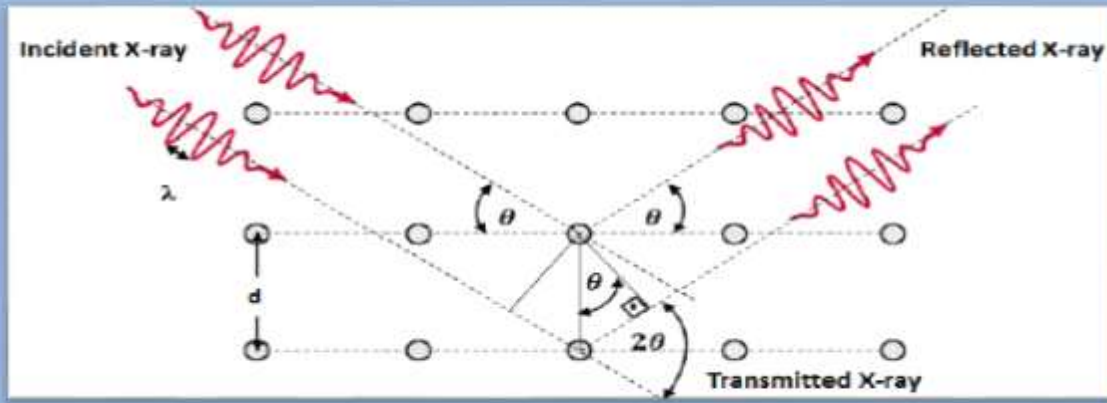
n : عدد صحيح

θ : الزاوية بين الإشعاع الوارد والمستوي hkl .

λ : طول الموجة السينية المستعملة.

d : المسافة بين سطحين ينتميان لعائلة واحدة يشار إليها بمعامل ميلر.

الشكل (8-2) يوضح إنعراج الأشعة السينية.



الشكل (8-2): رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية [16].

4-1-3-2 تقدير حجم الحبيبات

يتم تقدير حجم الحبيبات بالإعتماد على علاقة شيرر (Scherer's Formula) [11] الموضحة في العلاقة (2-2) [11]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2-2)$$

حيث:

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة.

k : معامل شيرر.

θ : زاوية الإنعراج

B : عرض الطيف في منتصف القمم الموافقة للمستويات البلورية للبلورات المنشكلة في البودرة أو ما يعرف بـ FWHM.

يجدر الإشارة إلى أن الجهاز الذي تم إستعماله في تشخيص العينات بتقنية إنعراج الأشعة السينية هو من نوع (PROTO Bencktop) المتوفر لدى مخبر البحث (LEVRES) بجامعة الوادي المبينة صورته على الشكل (9-2).

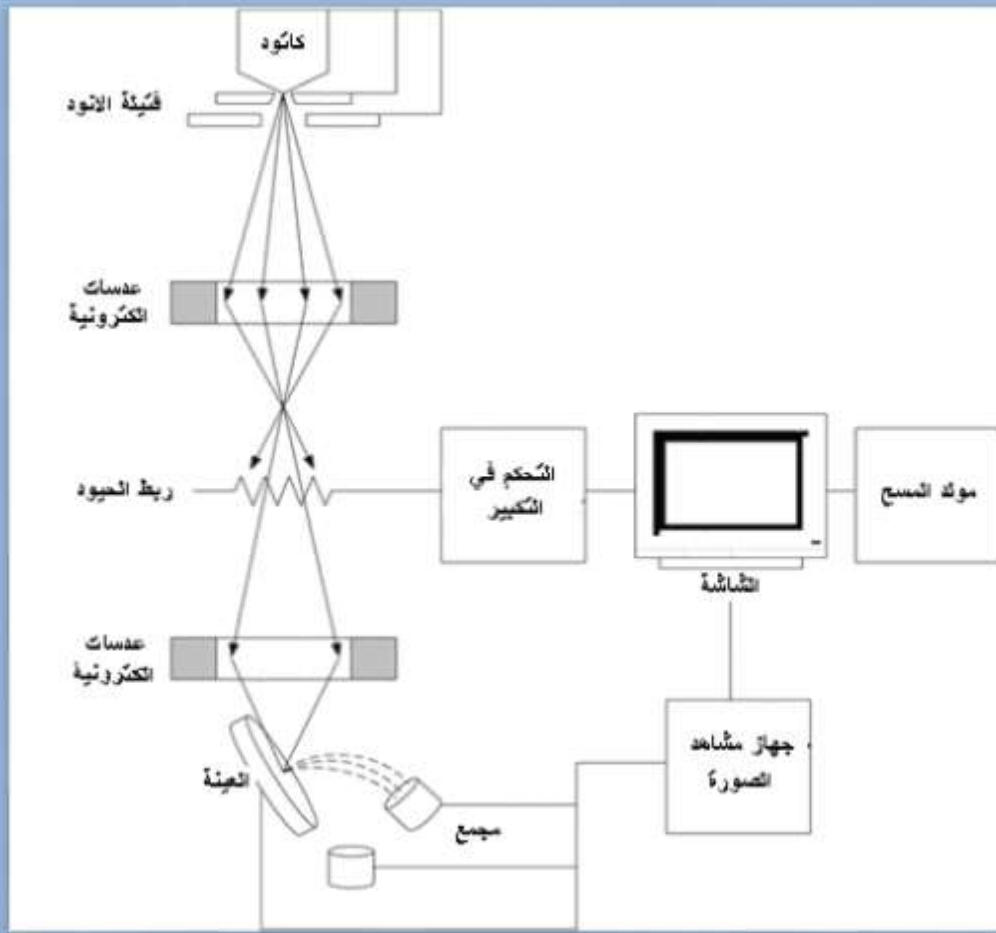


الشكل (9-2): جهاز PROTO المستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية.

3-4-2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح للتعرف على البنية المرفولوجية للعينات، حيث تعتمد هذه التقنية على استخدام حزمة إلكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عمودياً فتحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة. يتم جمع الإشارات الثانوية المنعكسة من العينة على الشاشة الفلورية معطية صورة ذلك السطح [1].

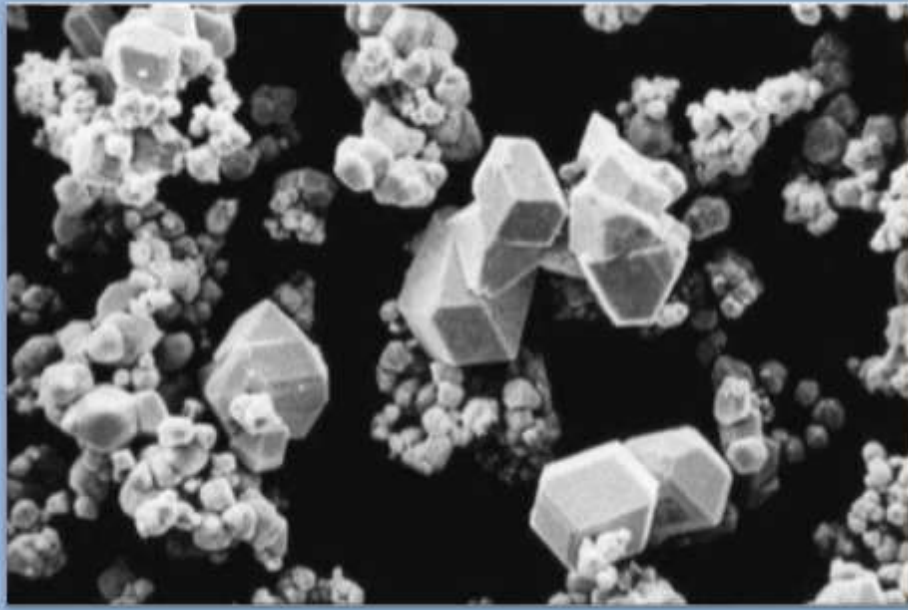
ويستخدم المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة تفاصيل السطح الخارجي للمعدن أو المركب و إحدى هذه الصور موضحة في الشكل (2-11)، أي أن المجهر الإلكتروني الماسح يعتمد على إنبعاث الإلكترونات من سطح العينة وهي ما تعرف بإسم الإلكترونات الثانوية الناتجة عن إرتطام الإلكترونات الأولية بذلك السطح و الإلكترونات الثانوية هي التي تكون الصورة بإستخدام نظام العدسات كما يوضحه الشكل (2-10) [17].



الشكل (2-10): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح [17].

يمكن الـ SEM من الوصول إلى تكبير أعلى بكثير من ذلك الذي يتم الحصول عليه باستخدام المجهر الضوئي التقليدي، والحصول على صور مع مراعاة سمك السطح المرصود: صور حادة تصل إلى X30000، ضبابية بشكل متزايد حتى X 100000 اعتماداً على طبيعة المادة المدروسة و حالة سطحها ونوعية المعدنة. إن وسيلة المراقبة هذه تجعل من الممكن تصور نواتج صغيرة جداً مثل الطين. من ناحية أخرى، يسمح الـ SEM من تقييم نصف قطر الوصول إلى المسام و بالتالي التحقق جزئياً من

قيمة أطياف القياس المسامي [18]. في الشكل (11-2) التالي مثال على أحد صور المجهر الماسح لمسحوق التنجستن.



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

للحصول على صور للبنية المجهرية لعينات المحضرة تم إستعمال مجهر إلكتروني ماسح من نوع (Zeiss Evo 15) المتواجد على مستوى مركز التحاليل الفيزيو- كيميائية بجامعة ورقلة الموضح على الشكل (12-2).



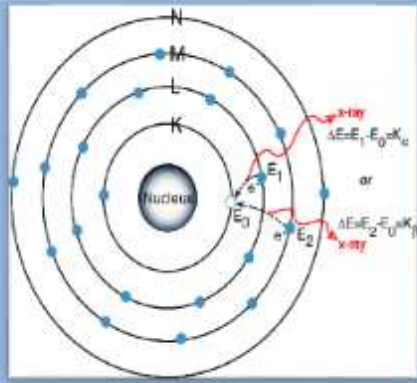
الشكل (12-2): مجهر Zeiss Evo 15 المستعمل للحصول على صور البنية المجهرية للعينات.

4-4-2 مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية EDX

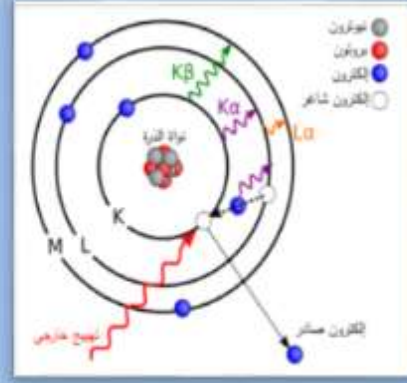
مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية والتي يرمز لها (EDS) أو (EDX) وهي الأحرف الأولى للإسم الانجليزي Energy Dispersive X-ray Spectroscopy و هي تقنية تحليلية تستخدم من أجل تحديد النسبة المئوية الكتلية (Wt%) والذرية (at%) للعناصر المكونة لعينة ما.

1-4-4-2 مبدأ مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX

يعتمد مبدأ هذه التقنية على الأشعة السينية المنبعثة المميّزة للعناصر المكونة للعينة، والتي تنتج عن التأثير المتبادل بينها وبين الجسيمات المشحونة (حزمة الإلكترونات)، وبذلك يمكن معرفة التركيب. بتعبير آخر، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميّزة، فإن له مجموعة قمم مميّزة في طيف الأشعة السينية. للحصول على الأشعة السينية المميّزة للمادة ينبغي إبتداءا بإثارة الذرات، وذلك بقذف المادة بحزمة من الإلكترونات كالتالي تستعمل في المجهر الإلكتروني الماسح أو بحزمة من الأشعة السينية كما في تقنية تالْق الأشعة السينية. نتيجة لذلك يصدر إلكترون من المدارات الذرية الداخلية، وتحدث عملية إثارة وحالة عدم إستقرار نتيجة حدوث شغور إلكتروني، والتي تملأ من إلكترون مدارات ذرية أعلى. الفرق الطاقوي الناتج يتحول إلى إشعاع سيني يصدر من الذرة له طاقة موافقة لهذا الفرق الطاقوي و هو مميّز لكل عنصر كيميائي [19] والشكل (2-13 أ و ب) يمثل هذه الآلية. يجدر الإشارة إلى أنه تم إستعمال تقنية EDX المزود بها المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل (EVO 15).



(ب)



(أ)

الشكل (2-13): مبدأ تقنية مطيافية تشتت الطاقة السينية: (أ) آلية الإثارة، (ب) النموذج الطاقوي [1].

5-4-2 المعايرة

1-5-4-2 المقدمة

كان لتطور طرق البحث الفيزيائية أثر قوي على الطرق التي يستخدمها المحلل الكيميائي وفي الوقت الحاضر بدأت طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية تحتل مكانة أكبر إلى جانب طرق التحليل الفيزيائية الصرفة والطرق الكيميائية.

وتعتمد هذه الطرق على دراسة الظواهر الفيزيائية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية حيث يرافق هذه التفاعلات تغير في لون المحلول و في شدة اللون و الناقلية الكهربائية [20].

2-5-4-2 تاريخ المعايرة

كلمة المعايرة تنحدر من الكلمة الفرنسية *tiltre* (1543)، وتعني نسبة الذهب أو الفضة في العملات المعدنية أو الأشياء المصنوعة من الذهب أو الفضة، أي مقياس النقاء أو النقاء أصبح عياراً و الذي جاء للدلالة على صفاء سبائك الذهب.

في عام 1828 أعطى الكيميائي الفرنسي جوزيف لويس غاي (Josif Louis Ghay) *tiltre* المعنى: "تحديد تركيز المادة في عينة معينة".

غاي لوساك (Ghay Losak) استخدمت لأول مرة كلمة عيار كفعل *titre*.

نشأ التحليل الحجمي في أواخر القرن 18 عشر في فرنسا. فرنسوا أنطوان هنري (François Antoin Henry) وضعت السحاحة الأولى والتي كانت مشابهة للأسطوانة سنة 1791.

وضعت غاي لوساك نسخة محسنة من السحاحة و اخترعت مصطلحي الماصة والسحاحة في عام 1824.

إخترع الكيميائي الفرنسي إتيان أوسيان هنري (Itaine Ocane Henry) أول سحاحة حقيقة عام 1845 وكان سبب في التحسن الكبير في طريقة التحليل الحجمي و تعميمه هو كارل فريدريش موهر الذي أعاد تصميم السحاحة إلى شكل بسيط وملائم [21].

2-5-4-3 مفهوم المعايرة

وهي من أهم طرق التحليل الحجمي يتم بواسطتها تقدير كمية المادة (تركيزها) عن طريق قياس حجم محلول معروف التركيز بمادة أخرى تتفاعل معها تفاعل تام وسريع. و تتم المعايرة عادة بالإضافة التدريجية و المستمرة من المحلول المعايير بواسطة سحاحة إلى محلول العينة في وجود كاشف ملون معين حتى نهاية التفاعل كما يوضحه الشكل (2-14) وتتميز المعايرة بـ:

نقطة التكافؤ

هي النقطة التي تتكافئ عندها كمية المحلول المعايير مع كمية المحلول المجهول التركيز و يكون عندها التفاعل تاماً و تسمى أيضاً بنقطة النهاية.

الكاشف

يتم الكشف عن نقطة التكافؤ بطريقتين:

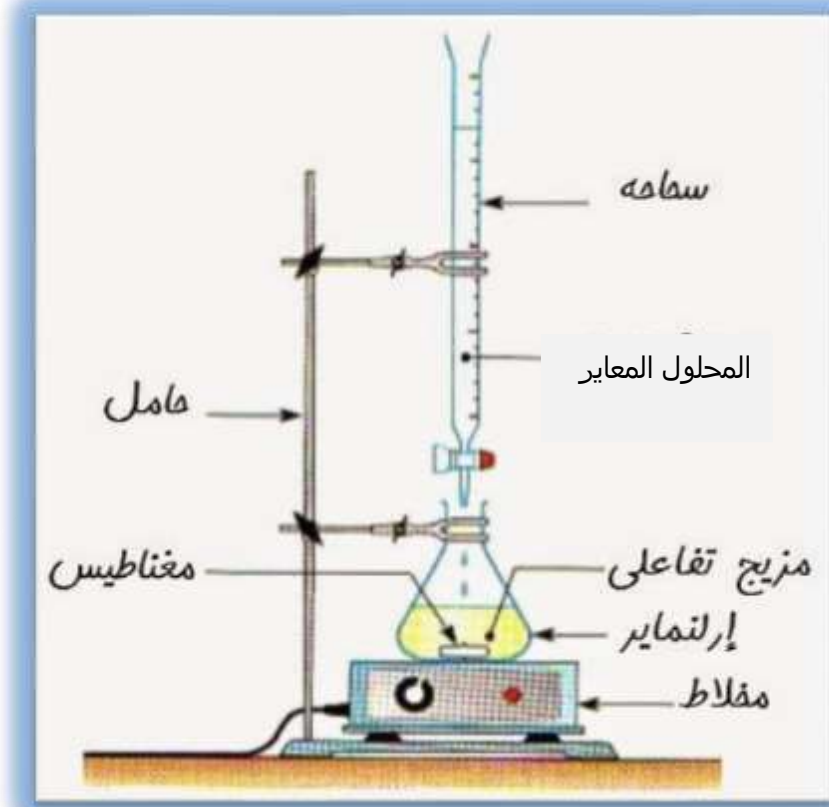
- 1- الطريقة الألية مثل استخدام جهاز PH متر لقياس التغير في الحموضة.
- 2- الطريقة النظرية يحدث فيها تغير مفاجئ في لون الكاشف من وسط إلى آخر حسب طبيعة نوع التفاعل الذي يتم في المعايرة.

المحلول المعايير

هو ذلك المحلول الذي يحتوي على وزن معلوم من المذاب في حجم معلوم من المحلول.

المحلول المعايير

هو ذلك المحلول المجهول التركيز [22].



الشكل (2-14): البروتكول التجريبي للمعايرة [22].

4-5-4-2 أنواع المعايرة

يمكن تقسيم طرق المعايرة لعدة أنواع:

- ✓ المعايرة حمض-أساس.
- ✓ معايرة الترسيب.
- ✓ معايرة تكوين مترابكات.
- ✓ المعايرة أكسدة-إرجاع ولها ثلاثة أنواع:
- ❖ التأكسد بواسطة برمنغنات البوتاسيوم.
- ❖ التأكسد بواسطة بيكرومات البوتاسيوم.

❖ الأوكسدة و الإرجاع بواسطة اليود أو ما يسمى بالمعايرة الإيدومترية وهي محور إهتمامنا [21].
تستخدم معايرات الأوكسدة و الإرجاع بكثرة في التحليل الحجمي و هي تعتمد على معايرة عامل مؤكسد بعامل مرجع أو العكس، في هذا النوع من التفاعلات تحدث إنتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة و يؤدي هذا إلى تغيير في عدد الأوكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد و العامل المرجع.

5-5-4-2 المعايرة الإيدومترية

هي طريقة معايرة في الكيمياء التحليلية تعتمد على مبدأ معايرة أكسدة- إرجاع لعنصر اليود، حيث يستدل على تمام المعايرة لونها.

تستخدم المعايرة اليودية من أجل تحديد تركيز المواد المؤكسدة مثل قياس تشبع الأكسجين أو لتحديد نسبة الكلور في العينات المائية [22].

2-4-5-6 أنواع المعايرة الإيدومترية

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم (KI)، مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- حسب التفاعل الموضح في العلاقة (2-3) التالية:

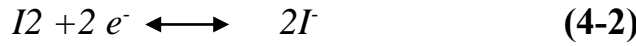


يمكن استخدام اليود في المعايرات بنوعيهما [22]:

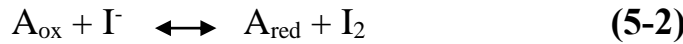
✓ الطريقة المباشرة.

✓ الطريقة غير المباشرة.

يعتمد مبدأ المعايرة غير المباشرة على تحويل أيونات اليوديد إلى اليود الحر أو العكس، وذلك حسب التفاعل المتوازن الموضح في العلاقة (2-4) التالية:



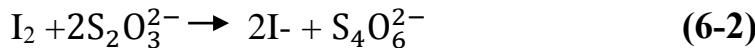
للقيام بالمعايرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم (KI) إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي، فيقوم العامل المؤكسد المراد تحديد كميته والموجود في العينة بأكسدة اليوديد إلى يود حر حسب التفاعل الموضح في العلاقة (2-5) التالية:



حيث:

A: تمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة عامل إرجاع من ثيوسلفات الصوديوم، فيقلل اليود إلى أيونات اليود بينما تتأكسد أيونات الثيوسلفات حسب التفاعل الموضح في العلاقة (2-6) التالية:



و يتم تحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ) في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود باستخدام مؤشر النشأ، الذي يعطي مركب لونيا أزرقا داكنا بوجود جزيئات اليود و تكون نقطة نهاية المعايرة هي نقطة زوال اللون أي إنتهاء جزيئات اليود من المحلول و بالتالي يسجل الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم المعلومة التركيز [21-23].

2-5 الخاتمة

في هذا الفصل، تم التطرق إلى شرح لأهم الطرق التجريبية لتحضير المركب المدروس مع التركيز على طريقة محلول-هلام وخاصة فرعها المتمثل في طريقة بيشيني التي استعملت لتحضير العينات والتي تم تشخيصها بإستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، إنعراج الأشعة السينية، ثم بالمجهر الإلكتروني الماسح المزود أيضا بتقنية تشتت طاقة الأشعة السينية و أخيرا المعايرة الإيدومترية.

مراجع الفصل الثاني

المراجع بالعربية

- [1] م. نيد، "تحضير ودراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [2] ز. زين، ب. عوين، "تشخيص المركب الفائق الناقلية $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ المحضر بطريقة بيثيني"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2020.
- [3] ع. مدخل، "ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس Cu_xO_y المحضرة بطريقة التريذ البلازمي المغناطيسي المستمر"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [4] م. وليد عبد الرحمان، "تحضير مركبات $Y-Ba-Ca-O$ فائقة التوصيل ودراسة خصائصها التركيبية والكهربائية"، ماجستير في علوم الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2019.
- [9] أ. صلاح عثمان بشير، ر. مهدي عيسى قريشي، ز. بابكر عوض الكريم، "مطيافية الأشعة تحت الحمراء"، مذكرة جامعة السودان للعلوم وتكنولوجيا، 2014.
- [11] س. فياض، "تحضير ودراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية $CdTe;Cu$ "، مذكرة ماجستير في علوم الفيزياء، بغداد، العراق، 2015.
- [13] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير و تحديد البنية البلورية للمركب $SrFe_{0.7}MO_{0.3}O_{3-\delta}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2018.
- [14] ي. مصطفى، "فيزياء الحالة الصلبة الجزء الأول"، الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة، أكاديمية الدراسات العليا، طرابلس، 2007.
- [15] ن. محمود، "الأشعة السينية وتطبيقاتها"، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، 2008.
- [17] د. نسيب، ص. بية، "تحضير و دراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية $Bi-2223$ المطعم بعنصر السماريوم"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.
- [20] أ. كيرشوف، أ. ياروسلافتسيف، "الكيمياء التحليلية الجزء الأول"، دار مير للطباعة والنشر، الإتحاد السوفياتي، موسكو، 1982.
- [22] د. ر. محمد الغانمي، "الكيمياء التحليلية الكمية- التحليل الحجمي و الوزني"، جامعة الملك عبد العزيز، المملكة العربية السعودية، 2014-2015.
- [23] ح. محمد جواد حيدر، "تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية و الكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة"، دكتوراه في فلسفة الفيزياء، جامعة بغداد، العراق، 2019.

المراجع بالأجنبية

- [6] A. Kumar and all, " **Sol – Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A review**", Research Journal of chemical sciences, Vol. 5(12), 1-6, 2015.
- [8] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Shnepp, "**The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis**", Materials Horizons, 3(2), 91-112, 2016.
- [10] A. R. Seddik, "**Study of optical Properties of Ni(1-x) Zn_xO thin film prepared by thermal method**", Magister thesis, Babel University, Iraq, 2001.
- [16] M. Sowinska, " **In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM**", grades Doctors akademischen, Branden burgischen Technische Universität Cottbus, Polen, 2014.
- [18] L. Denis, "**CARACTERISATION DES ALTERATIONS DU GRANITE D'AURIAT (CREUSE) ETUDE DE SON ESPACE POREUX**", Thèse de doctorat, l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1990.
- [19] Joseph Goldstein" **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**", Springer, 3-47,292-306-0-978, 26 May2003 .

المواقع الإلكترونية

- [5] [https://www.orageek.community/ما معني التحلل المائي/](https://www.orageek.community/ما%20معني%20التحلل%20المائي/)(30-03-2022)
- [7] [https://www.chemistry1science.com/تفاعلات التكثيف](https://www.chemistry1science.com/تفاعلات%20التكثيف/) / (30-03-2022)
- [12] <https://www.Almarsal.com/post/331086> (09-04-2022)
- [21] <https://stringfixer.com/ar/Titration>(14-04-2022)

الفصل الثالث

العمل التجريبي
ومناقشة النتائج

1-3 المقدمة

يتضمن هذا الفصل شرحا مفصلا لطريقة تحضير العينات ذات الصيغة الكيميائية $(\text{Bi}_{1.6-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d})$ فائق الناقلية بإستعمال طريقة محلول-هلام وبالتحديد طريقة بيشيني, وقياس مدى تأثير خصائصها البنيوية عند تطعيمها بعنصر الغادولينيوم في مواضع البزموت (Gd/Bi) بنسب مختلفة ثم تشخيصها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء, حيود الأشعة السينية التي تليها عملية تحسينها بإستعمال برنامج Jana2006 [1] ومعاينة البنية المجهرية للعينات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح, بالإضافة إلى إستعمال مطيافية تشتت الأشعة السينية لتحديد الصيغة الكيميائية التقريبية للعينات المحضرة. وفي الأخير معايرة العينات لتحديد نسبة الأكسجين فيها, ليتم بعد ذلك عرض النتائج المحصل عليها ومناقشتها.

2-3 العمل التجريبي

1-2-3 تحضير العينات

لتحضير عينات فائقة الناقلية للمركب $(\text{Bi}_{1.6-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d})$ تم إستعمال طريقة محلول-هلام وبالتحديد طريقة بيشيني إنطلاقا من المواد الأولية المتمثلة في نترات وسترات العناصر الكيميائية المكونة للمركب وهي : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; وينسب تطعيم (x=0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3) بإتباع المراحل التالية:

1-1-2-3 المرحلة 1 (الوزن)

بإستعمال ميزان حساس من نوع (OHAUS) دقته تصل إلى (10^{-4}g) الموضح في الشكل (1-3أ) يتم وزن الكتل المطلوبة من المواد الأولية كما في الشكل (1-3ب) ويتم وضعها في بيشر كما في الشكل (1-3ج). وقد تم تحضير أربع عينات حسب نسبة التطعيم المذكورة أعلاه كما هو موضح في الجدول (1-3).



(ج)



(ب)



(أ)

الشكل (1-3): مرحلة الوزن (أ): ميزان إلكتروني OHAUS (ب): المواد الأولية

(ج): بيشر يحتوي على المواد الأولية

الأوزان المستعملة في تحضير العينات موضحة في الجدول (1-3).

الجدول (1-3): الأوزان الذرية لتحضير عينات من مركب فائق الناقلية

	Bi-N	Sr-N	Gd-N	Ca-N	Cu-N	Pb-Acet	AC+EDTA	رمز العينة
X=00	2.2753819	1.2409	0	1.384675	2.124947	0.3815	0.9241232	Gd00
X=0.1	2.1439988	1.2472	0.133	1.3917038	2.135733	0.3834	0.9288142	Gd01
X=0.2	2.011275	1.25356	0.2674	1.3988043	2.14663	0.3854	0.933553	Gd02
X=0.3	1.87719	1.25999	0.4031	1.4059776	2.157638	0.3874	0.9382	Gd03

الجدول (2-3): التعريف بالعينات.

نسبة التطعيم x بـ Gd	الصيغة الكيميائية للعينة	الرمز
x=00	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$	Gd00
x=0.1	$\text{Bi}_{1.5}\text{Gd}_{0.1}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$	Gd01
x=0.2	$\text{Bi}_{1.4}\text{Gd}_{0.2}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$	Gd02
x=0.3	$\text{Bi}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$	Gd03

2-1-2-3 المرحلة 2 (الإنحلال)

بعد وزن العينات يتم إضافة حجم قدره (40ml) من الماء مضاعف التقطير للبيشر وبعض القطرات من حمض النتريك (HNO_3) تركيزه 65% دوره إذابة نترات البزموت (Bi) الذي يترسب مباشرة بعد إضافة الماء المقطر. يتم بعدها وضع البيشر فوق جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة (70°C) وسرعة دوران في حدود (250 tr/min) للحصول على محلول متجانس لونه أزرق شفاف كما في الشكل (2-3).



الشكل (2-3): المحلول المحصل عليه عند بداية الإنحلال.

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

بعد إكمال التجانس أي الإنحلال التام (الشكل 3-3) داخل المحلول تضاف إليه كتلة من حمض الستريك ($H_3(C_6H_5O_7) H_2O$) و ملح EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) بكميات متساوية وحجم قدره (1.5 ml) من إيثلين غلايكول ($CH_2OH)_2$ (الشكل 3-4)، والذي يساعد على تشكل الهلام. نرفع درجة الحرارة كل مرة 10 درجات إلى أن تصل إلى ($120C^\circ$) مع تخفيض في سرعة الدوران لتجنب تطاير المحلول حتى يتبخر الماء ويتشكل الهلام. بعد تشكل هذا الأخير (الشكل 3-5)، نوقف جهاز الرج المغناطيسي نقوم بحرقه وذلك برفع درجة الحرارة إلى ($350C^\circ$) (الشكل 3-6) ليتم في الأخير الحصول على مسحوق لونه بني داكن كما يبينه الشكل (3-7).



الشكل (3-4): المواد العضوية المضافة. الشكل (3-3): شكل المحلول بعد الإنحلال التام.



الشكل (3-5): تشكل الهلام. الشكل (3-6): بداية الإحتراق. الشكل (3-7): الإحتراق التام.

4-1-2-3 المرحلة 4 (السحق)

نقوم بسحق العينات المحترقة يدويا لمدة 20 دقيقة تقريبا في هاون من الأغات (Agate mortar) كما هو مبين في الشكل (8-3) للحصول على مسحوق متجانس ليتم معالجته حراريا في مرحلتي الكلسنة والتليد.



الشكل (8-3): طحن المساحيق في هاون من الأغات.

5-1-2-3 المرحلة 5 (الكلسنة والتشكيل)

هي معالجة حرارية الهدف منها هو نزع الكربون من العينة الأولية، وذلك بوضعها داخل الفرن لعدة ساعات عند درجات حرارة عالية حسب المكونات الأولية للمواد ويتم كلسنة العينات على مرحلتين:

المرحلة الأولى الكلسنة 1 عند $(T=600C^{\circ})$ لمدة 10 ساعات في فرن كهربائي من النوع (NAUBERTHERM) (الشكل 9-3) ليتم بعدها الحصول على مسحوق لونه أسود وبعدها يتم طحنه .

يتم الانتقال للمرحلة التالية وهي الكلسنة 2 عند $(T=800C^{\circ})$ لمدة 12 ساعة (الشكل 10-3). ثم السحق من جديد ثم تشكيله في شكل قرص بواسطة آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع (SPECAC) عند الضغط $(3.5Tonnes/cm^2)$ لمدة (2min) كما في الشكل (11-3).



الشكل (3-9): الكلسنة الأولى للمساحيق في الفرن.



الشكل (3-11): آلة الضغط الهيدروستاتيكي من

نوع SPECAC.



الشكل (3-10): الكلسنة الثانية للمساحيق في الفرن.

6-1-2-3 المرحلة 6 (التلييد)

هي مرحلة أساسية وضرورية في حالة المركبات الخزفية فائقة الناقلية لأنها عبارة عن معالجة حرارية عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة إنصهار المركب النهائي تعمل على التقليل من الفجوات بين الحبيبات بزيادة حجمها خلالها، بحيث يتم وضع العينة في الفرن لعدة ساعات تتراوح بين 10 ساعات إلى 72 ساعة. بالنسبة للعينات فقد تم تلييدها في الفرن الكهربائي عند 850°C لمدة 20h (الشكل 3-12)، و التحصل بعد نهاية هذه المرحلة على العينة النهائية الموضحة في الشكل (3-13).

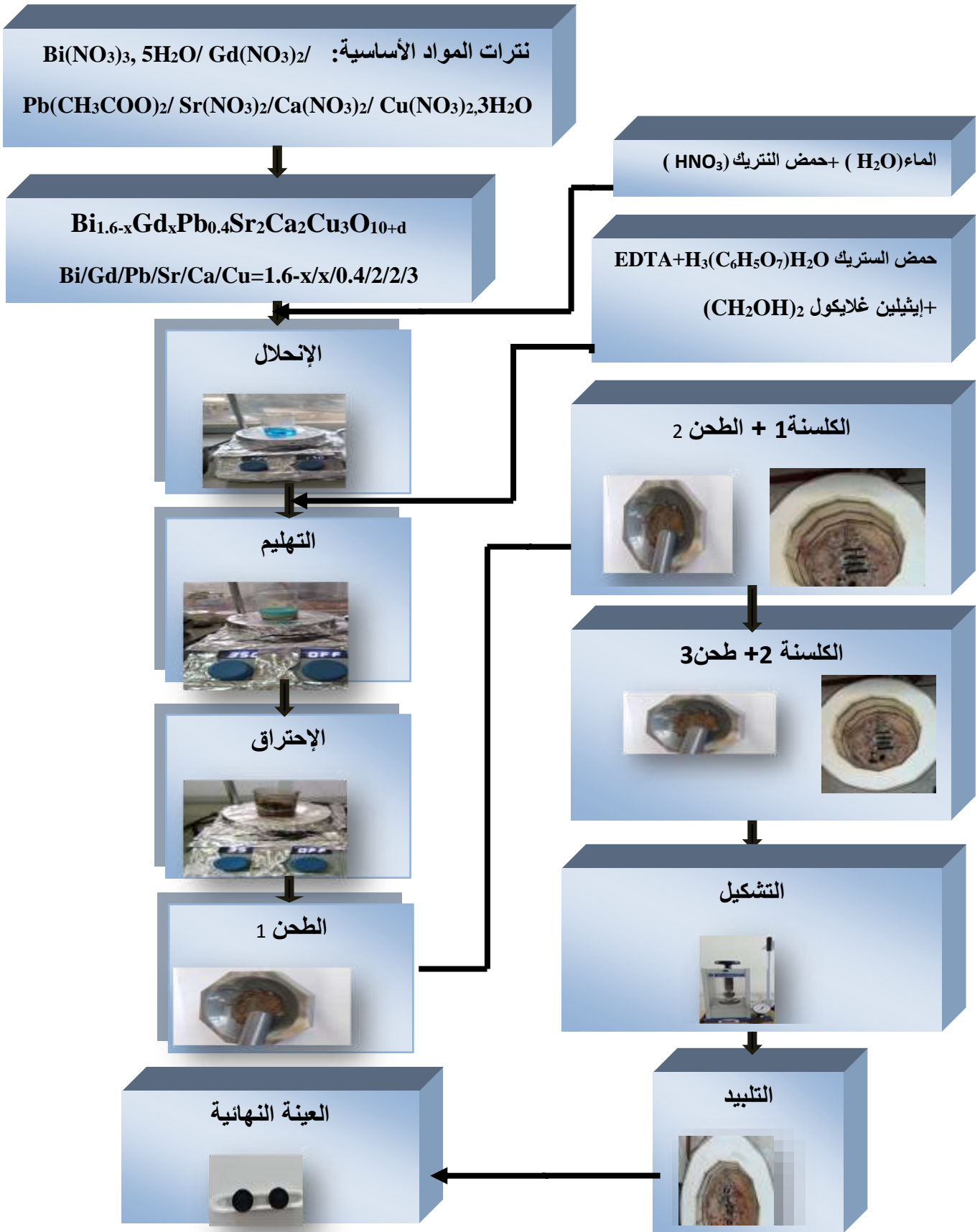


الشكل (3-13): العينة النهائية.



الشكل (3-12): الأقراص في الفرن لعملية التلييد.

الشكل (14-3) يبين مخططاً توضيحياً يلخص طريقة تحضير العينات المدروسة بإستعمال طريقة بيشيني.



الشكل (14-3): مخطط يلخص مراحل التحضير للعينات.

2-2-3 المعايرة الإيدومترية لتحديد نسبة الأكسجين (δ)

يعد محتوى الأكسجين في العينات عاملاً مهماً جداً في النواقل الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة، حيث يتم حساب محتوى الأكسجين (δ) لكل عينة من خلال العمل بطريقة كيميائية مألوفة تدعى المعايرة (Titration). وقبل بدء العمل بهذه الطريقة تمت تهيئة المحاليل الآتية كل منها في أنبوبة إختبار:

- 1- وزن من 40-45 (mg) من مسحوق العينة.
- 2- إضافة 2.5ml من محلول (KI) المشبع الذي يحضر بإذابة (3.175g) من مسحوق يوديد البوتاسيوم (KI) في 2.5ml ماء و 1.25ml من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) المركز.
- 3- تحضير محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) بإذابة (0.3g) منه في (20ml) من الماء و بتركيز $C=0.015g/ml$.
- 4- تحضير محلول النشأ ($C_6H_{10}O_5$) وذلك بإذابة كمية صغيرة في حجم (30ml) من الماء.
- 5- المعايرة:

- إذابة مسحوق العينة في محلول يوديد البوتاسيوم و محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl+KI). يتم خلط هذه المحاليل مع المسحوق جيداً و ذلك من خلال جهاز الرج المغناطيسي عند 255-350t/min.
- يتم بعدها إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) قطرة قطرة إلى أن يصبح لون المحلول بني فاتح، فيوقف إضافة المحلول.
- إضافة قطرات من محلول النشأ إلى أن يصبح لون المحلول أزرق داكن، مما يدل على تحرر اليود.
- إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) قطرة قطرة إلى أن يصبح اللون أصفر دلالة على إكمال التفاعل و عندئذ تنتهي عملية المعايرة.
- في الأخير تسجيل حجم الثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) المضاف الكلي. و حساب δ حسب العلاقة (1-3) التالية:

$$\delta = \frac{\left[\frac{M_A}{M_B}\right] - \left[\frac{3m_A}{CV}\right]}{\left[\frac{2m_A}{CV}\right] - \left[\frac{M_0}{M_B}\right]} \quad (1-3)$$

حيث:

δ: نسبة الأكسجين في العينة.

M_A : الكتلة المولية للعينة.

M_B : الكتلة المولية الثيوكبريتات الصوديوم و تساوي (248.18 g/mol).

M_0 : الكتلة المولية للأكسجين و تساوي (15.99g/mol).

m_A : كتلة المسحوق للعينة و تساوي (40-45mg).

C: تركيز ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) و يساوي (0.015g/ml).

V: حجم ثيوكيرينات الصوديوم المضاف.

الشكل (3-15) يوضح البروتوكول التجريبي للمعايرة.



الشكل (3-15): البروتوكول التجريبي للمعايرة.

3-3 تحليل ومناقشة النتائج

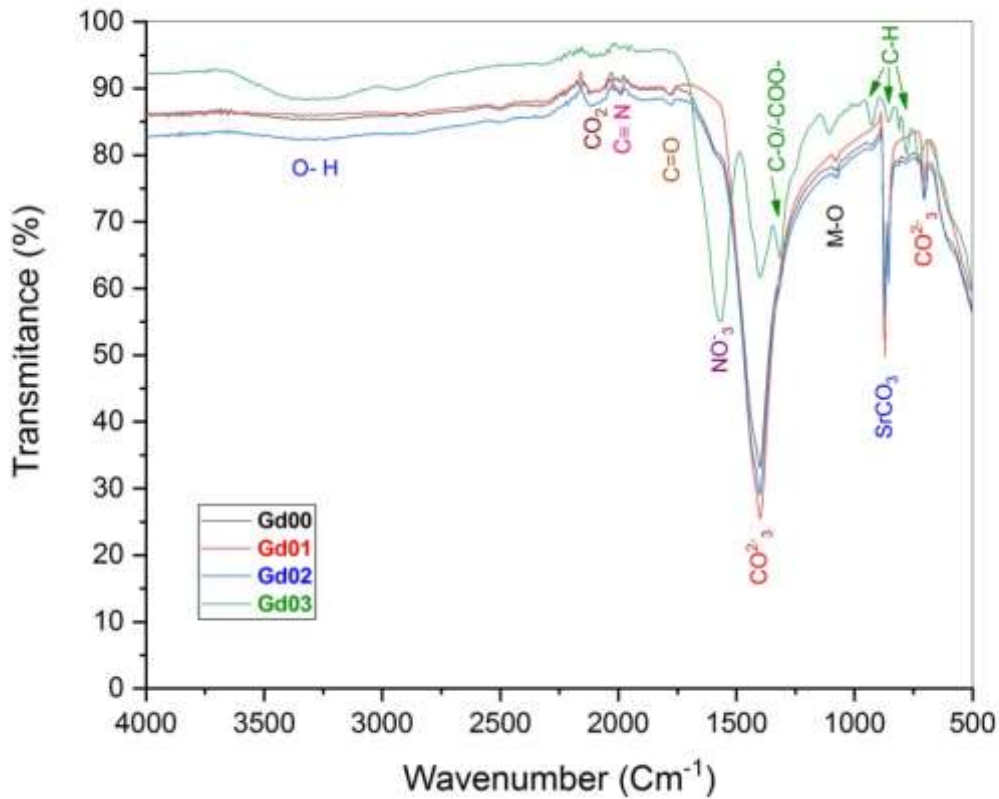
1-3-3 نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

بهدف معرفة آلية إنتزاع المواد العضوية من العينات بعد مرحلتي الإحتراق والتليد ولتحديد الروابط الكيميائية وخاصة العضوية منها في العينات المحضرة الأربعة، تم إستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء في مجال العدد الموجي ($500-4000 \text{ cm}^{-1}$).

• بعد الإحتراق

لكل تردد ممتص يميزه نوع من الإهتزاز لرابطة معينة للعينات المدروسة

(Gd00، Gd01، Gd02، Gd03) كما هو موضح في الشكل (16-3).



الشكل (16-3): تجميع أطيف النفاذية للأشعة تحت الحمراء للعينات (Gd00، Gd01، Gd02، Gd03)

بعد عملية الإحتراق.

تم تحديد في الشكل (16-3) ومن أجل العينات الثلاثة الأولى (Gd00، Gd01، Gd02) ظهور قمم بارزة عند بعض الترددات منها:

- ✓ قمة في المجال $[3000-3500 \text{ Cm}^{-1}]$ التي تعبر عن الرابطة **O-H** [2] وهذا بسبب كمية الماء المتبقية في المساحيق بعد عملية الحرق .
 - ✓ ذروتين ل CO_3^{2-} عند 1400 Cm^{-1} و 750 Cm^{-1} [3].
 - ✓ ذروتين عند 860 Cm^{-1} و عند 880 Cm^{-1} التي توافق عن SrCO_3 [3].
 - ✓ قمتين عند 500 Cm^{-1} و 1077 Cm^{-1} خاصة بالرابطة **M-O** [3].
 - ✓ قمة عند 2000 Cm^{-1} الخاصة بالرابطة $\text{C}\equiv\text{N}$ [4].
 - ✓ قمة عند 1650 Cm^{-1} الخاصة بالرابطة $\text{C}=\text{O}$ [4].
 - ✓ قمة عند 2400 Cm^{-1} الخاصة بالرابطة CO_2 [4].
- تم تلخيص مختلف الروابط الموجودة في المساحيق الثلاثة الأولى في الجدول (3-3).
- الجدول (3-3):** الروابط المرصودة في العينات الثلاثة الأولى بعد مرحلة الإحتراق.

العدد الموجي (Cm^{-1})	3000-3500	2400	2000	1650	1077	1400	880	860	750	500	نوع الرابطة
	O-H	CO_2	$\text{C}\equiv\text{N}$	C=O	M-O	CO_3^{2-}	SrCO_3	SrCO_3	CO_3^{2-}	M-O	

أما في العينة المتبقية GdO_3 يظهر في الشكل (3-16) عدة قمم بارزة منها:

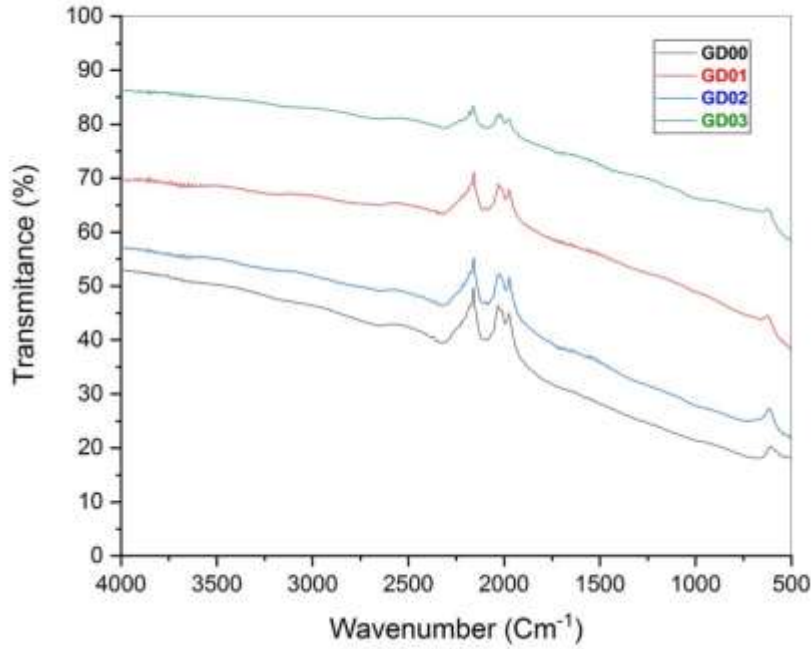
- ✓ قمة في المجال $[3000-3500 \text{ Cm}^{-1}]$ التي تعبر عن الرابطة **O-H** [2] وهذا بسبب الرطوبة المتبقية في المساحيق بعد عملية الحرق.
 - ✓ قمة بارزة عند 1270 Cm^{-1} والتي تعبر عن إحدى الرابطين **C-O** / **-COO-** [5].
 - ✓ قمتين ل CO_3^{2-} عند 1400 Cm^{-1} و 750 Cm^{-1} [3].
 - ✓ قمة عند 1560 Cm^{-1} خاصة بالرابطة NO_3^- [4].
 - ✓ قمتين عند 1100 Cm^{-1} و 500 Cm^{-1} خاصة بالرابطة **M-O** [3].
 - ✓ ثلاث قمم ل **C-H** عند 800 Cm^{-1} إلى 900 Cm^{-1} [4].
- لخصت مختلف الروابط الموجودة في المساحيق العينة الأخيرة في الجدول (3-4).

الجدول (3-4): الروابط المرصودة في العينة GdO_3 بعد مرحلة الإحتراق.

العدد الموجي (Cm^{-1})	3000-3500	1560	1400	1270	1100	900	850	800	750	500	نوع الرابطة
	O-H	NO_3^-	CO_3^{2-}	C-O/ -COO-	M-O	C-H	C-H	C-H	CO_3^{2-}	M-O	

• بعد التلييد

بعد مرحلة التلييد، تختفي كل الروابط العضوية لكل العينات كما هو موضح في الشكل (17-3) الذي يمثل طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء بعد مرحلة التلييد.

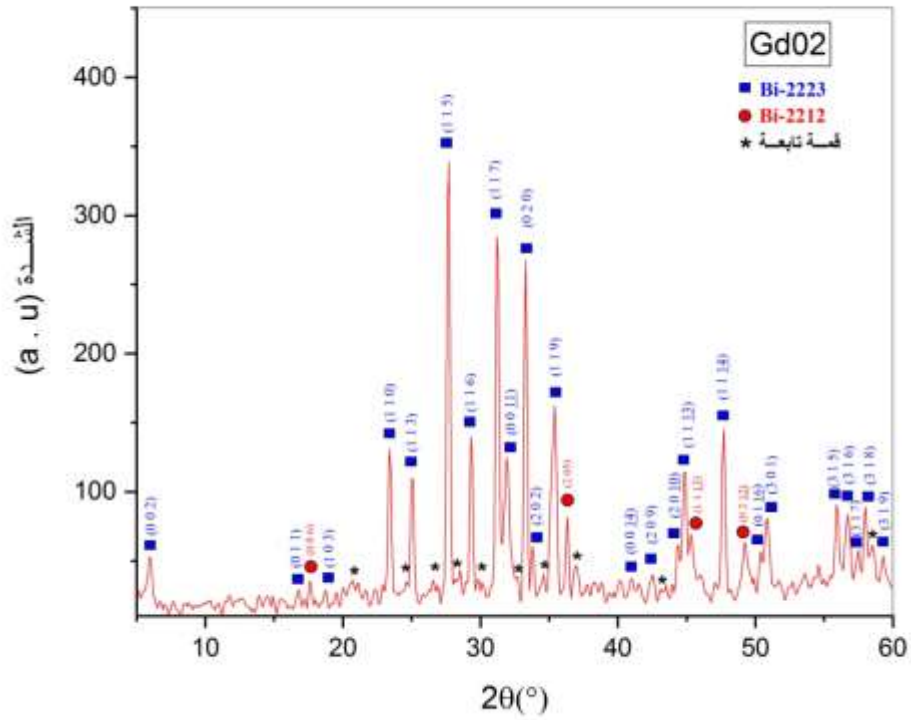


الشكل(17-3): طيف النفاذية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء لجميع العينات المدروسة بعد مرحلة التلييد.

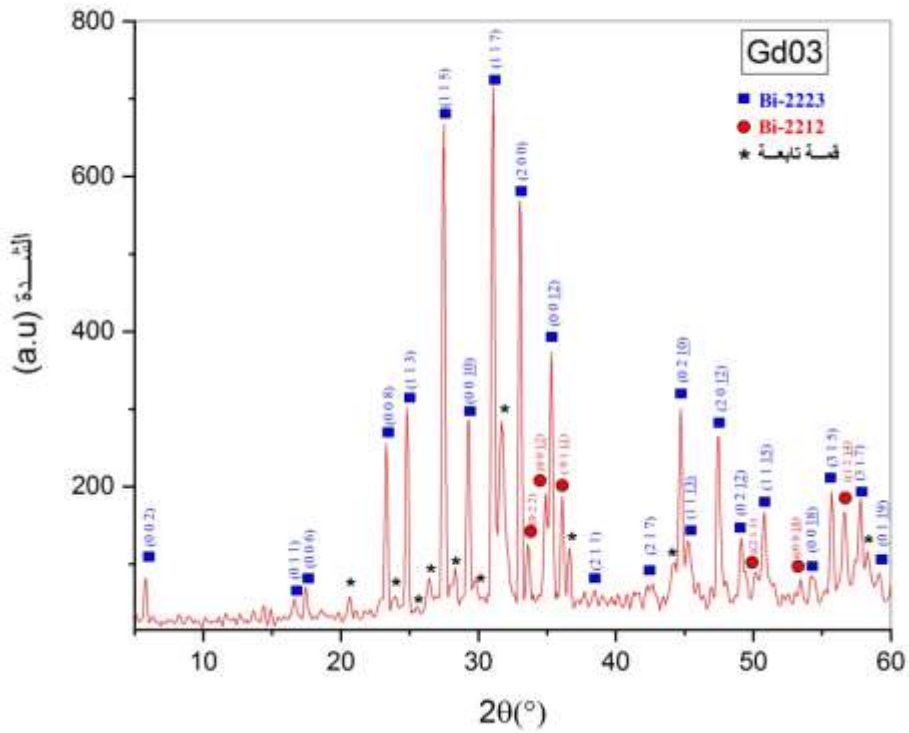
2-3-3 نتائج حيود الأشعة السينية DRX

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة

(Gd00، Gd01، Gd02، Gd03) و تتبع الأطوار المتواجدة فيها، وتحسين الثوابت الشبكية (α ; β ; γ ; a ; b ; c) وكذلك مركبات شعاع التمجيد q . و دراسة مدى تأثير التطعيم عليها. يجدر الإشارة إلى أن عملية التعرف على الأطوار المتواجدة تم باستخدام برنامج Highscore plus [6]. تبين الأشكال (3-18)، (3-19)، (3-20) و (3-21) أطياف الإنعراج للعينات النهائية.



الشكل (20-3): طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعينه Gd02 .



الشكل (21-3): طيف حيود الأشعة السينية لمرحلة التلييد للعينه Gd03 .

إنطلاقاً من الأطياف السابقة الطور الغالب في جميع العينات هو الطور (Bi-2223) مع وجود نسبة من الطور الشائب (Bi-2212) فيها، والذي من العادة صعب التخلص منه خلال تحضير هذا النوع من المركبات [7]. تم تسجيل أيضاً أن المستويات (00L) و (11L) هي الأكثر تواجداً و الأقوى من ناحية الشدة وهذا راجع إلى البنية الطباقية للمركب المحضر [8].

الواضح أيضاً و إنطلاقاً من مقارنة أطياف إنعراج الأشعة السينية للعينات النهائية مع قاعدة بيانات لبرنامج **Highscore plus** [6] أن التطعيم بالغادولينيوم في مواقع البزموت قد أدى إلى التغيير في صيغة المركب من $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10})$ الموافقة للبطاقة (01-1083-079) [9] للعيينة غير المطعمة إلى الصيغة $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$ الموافقة للبطاقة (00-042-0514) [10] للعينات المطعمة والتي أُعتمد عليها كنموذج لبداية تحسين نتائج الأشعة السينية.

3-3-1-2 نتائج التحسين

بغرض معرفة تأثير تطعيم الطور (Bi-2223) بالغادولينيوم على ثوابت الشبكة و شعاع التمدد q و الحصول على قيم قريبة بقدر الإمكان لثوابت الشبكة البلورية و لمركبات شعاع التمدد q الحقيقية، تم إستعمال البرنامج **Jana2006** [1] الذي يعالج المركبات التي تمتلك خاصية التمدد في بنيتها البلورية، ويعتمد على إدخال قيم ابتدائية خاصة بطور (نظري) له طيف إنعراج قريب من طيف العينة المدروسة (التجريبي)، ويتم هذا التحديد بإستخدام المقارنة بين الطيف التجريبي و الأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة البيانات في برنامج **High score plus** [6]. تتوقف جودة التحسين على قيمة معامل جودة التحسين (GOF) والذي يحسب إنطلاقاً من العلاقة (2-3) أدناه [11]:

$$\text{GOF} = \text{Rwp} / \text{Rp} \quad (2-3)$$

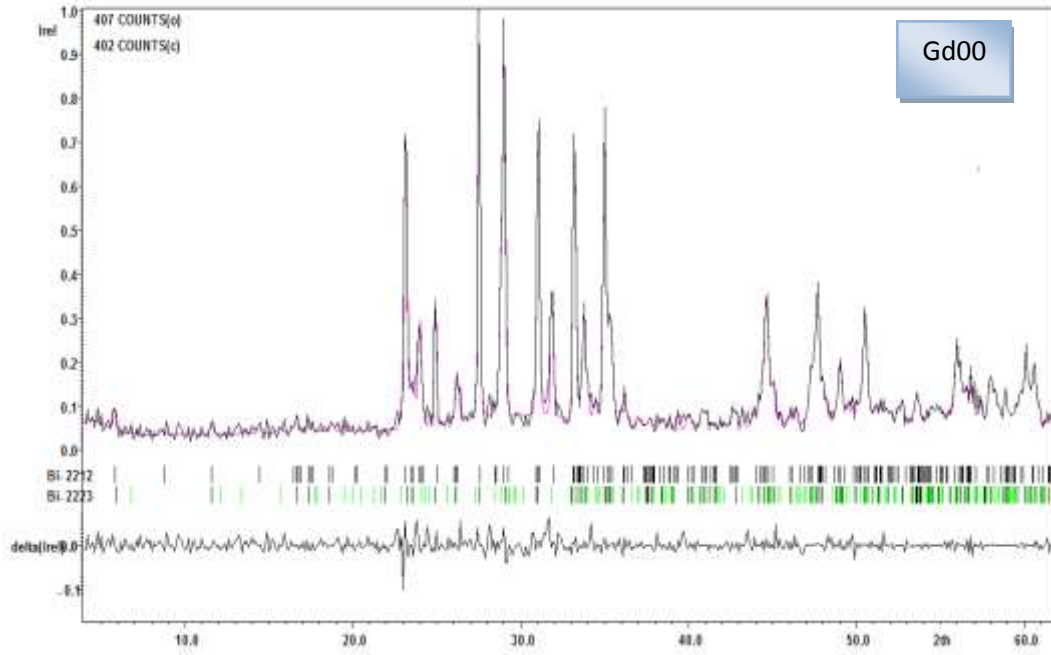
حيث :

Rwp : عامل موثقية الشكل الجانبي الموزون و هو إختصار للجملة R-weighted pattern . و تكون قيمة Rwp جيدة كلما زاد عدد القمم، علماً أن القيمة المثالية ($\text{Rwp}=0$).

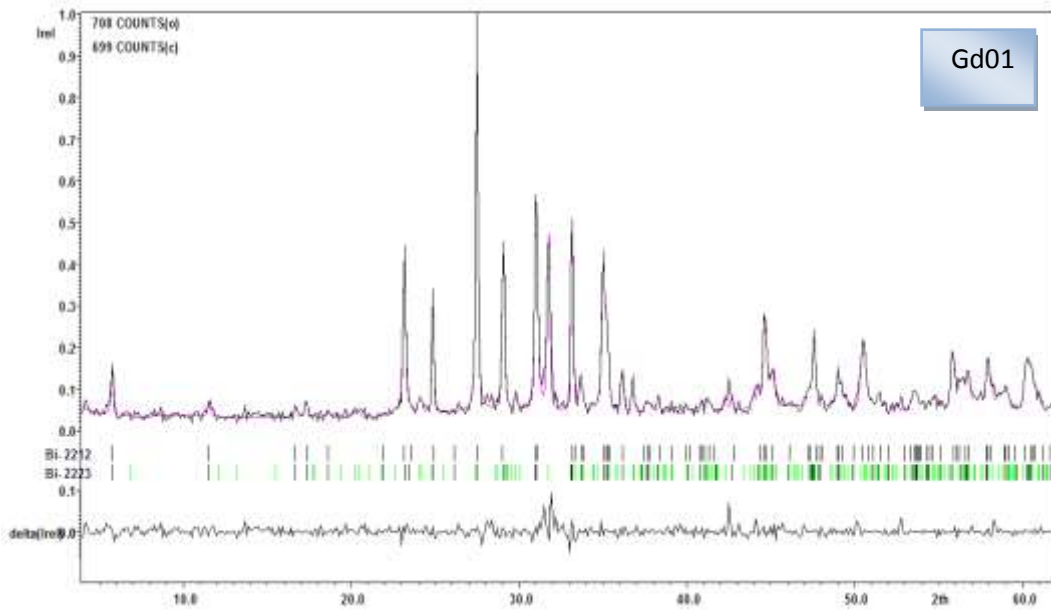
Rp : عامل موثقية الشكل الجانبي (profile Reliability factor).

فكلما كانت قيمة GOF قريبة من 1 كان التحسين جيداً [12].

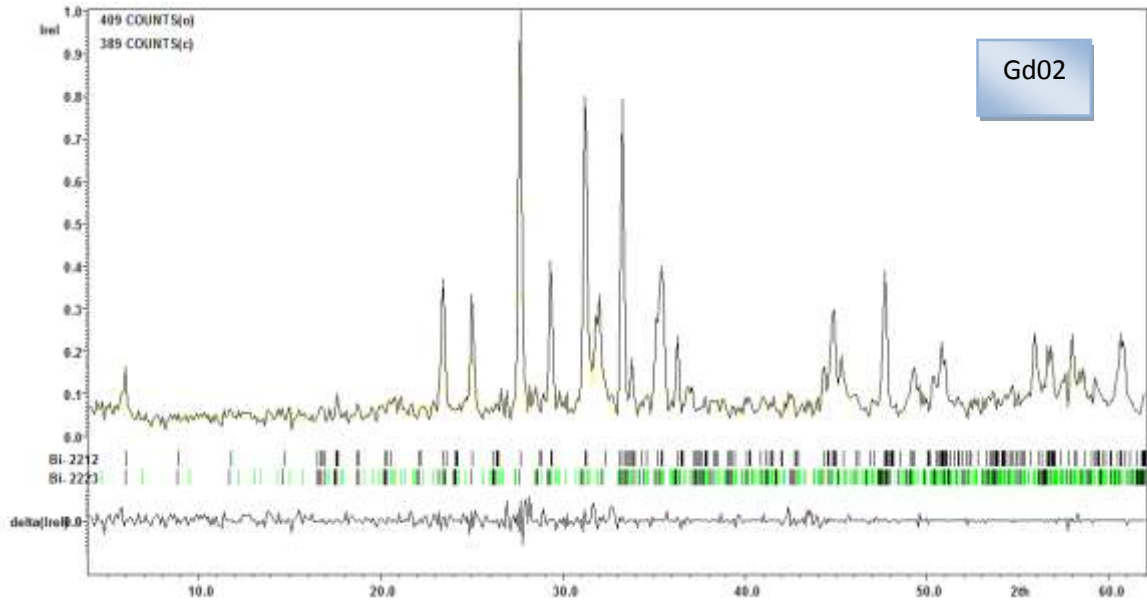
وأدناه تبين الأشكال (22-3)، (23-3)، (24-3) و (25-3) نتيجة التحسين المحصل عليه.



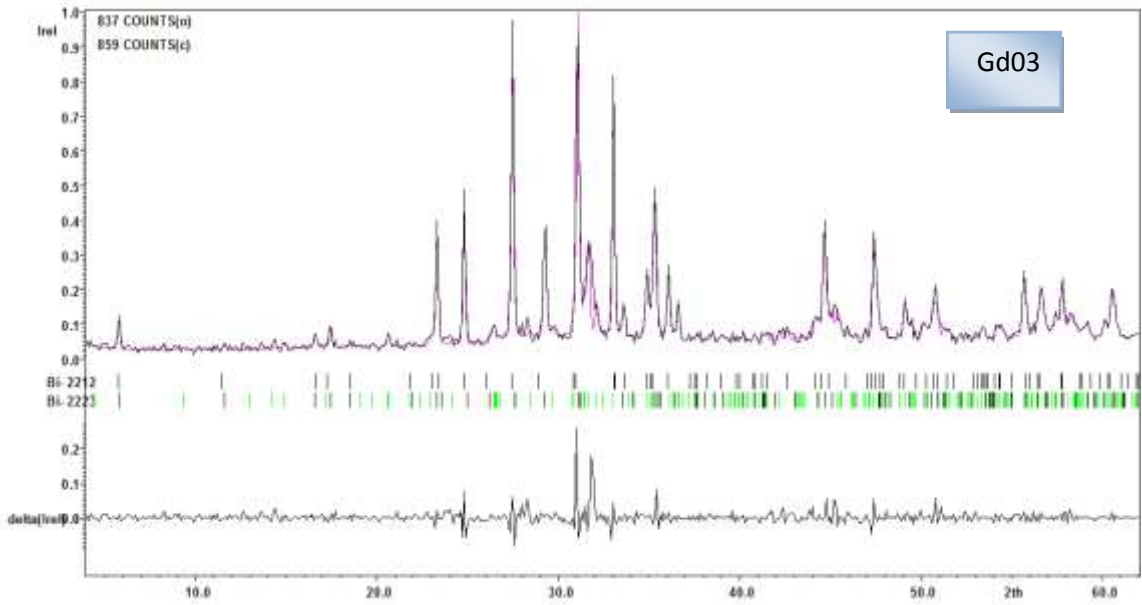
الشكل (22-3): مظهر التحسين للعيينة Gd00.



الشكل (23-3): مظهر التحسين للعيينة Gd01.



الشكل (3-24): مظهر التحسين للعيينة Gd02.



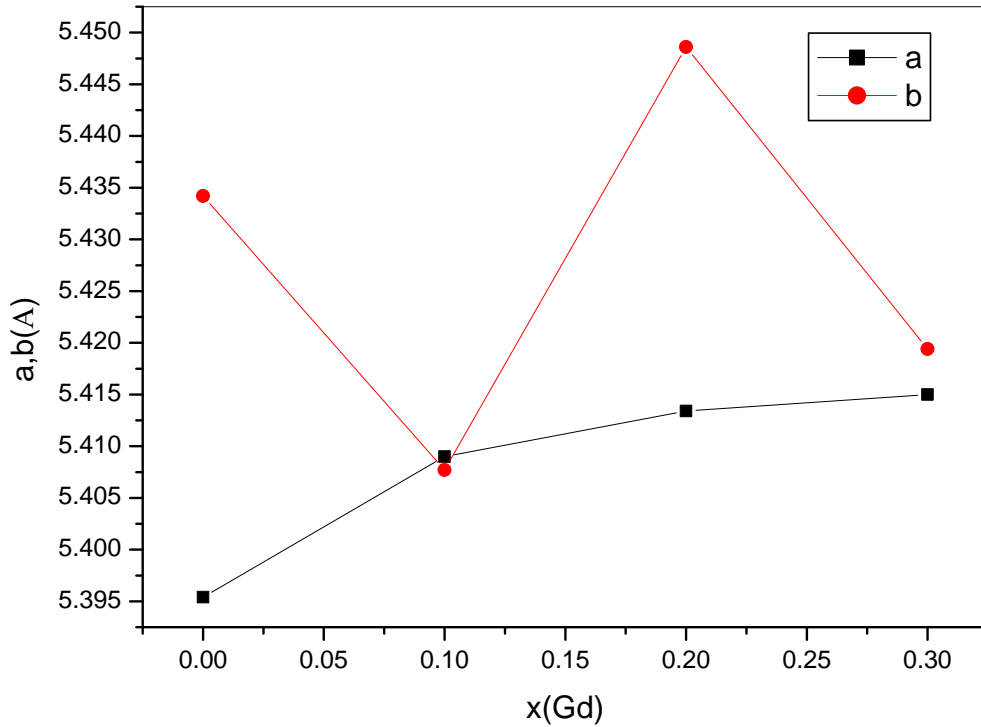
الشكل (3-25): مظهر التحسين للعيينة Gd03.

يلخص الجدول (5-3) القيم المحسنة لثوابت الشبكة البلورية وشعاع التموج ونسبة تواجد الطور (Bi-2223) وحجم الحبيبات لكل عينة من العينات المدروسة.

الجدول(5-3):نتائج التحسين.

العينة	الطور	النسبة	a	b	c	q
Gd00	2223	87.8%	5.3954(9)	5.4342(9)	30.838(4)	0.2063(4) b*
	Amaa الزمرة الفضائية D= 195.5nm					
	2212	12.2%	5.374(12)	5.4149(9)	30.9038(54)	-
GOF=0.95			Rp=8.72		Rwp=14.5	
Gd01	2223	89.1%	5.409(1)	5.4077(9)	30.736(5)	0.2162(4) b*
	Amaa الزمرة الفضائية D= 163.3 nm					
	2212	10.9%	5.3833(16)	5.4013(14)	30.792(69)	-
GOF=1.09			Rp=8.93		Rwp=14.23	
Gd02	2223	75.2%	5.4134(7)	5.4486(7)	30.882(43)	0.2019(4) b* +c*
	Amaa الزمرة الفضائية D= 182.6 nm					
	2212	24.8%	5.4437(13)	5.3978(13)	30.6147(66)	-
GOF=0.79			Rp=6.59		Rwp=12.20	
Gd03	2223	70.7%	5.415(1)	5.4194(9)	30.4938(54)	0.2116(4) b*
	Amaa الزمرة الفضائية D= 133.7 nm					
	2212	29.3%	5.3249(22)	5.3943(15)	30.813(8)	-
GOF=1.34			Rp=9.86		Rwp=15.08	

تبيين الأشكال (26-3)، (27-3)، (28-3) و (29-3) التمثيل البياني للقيم الموجودة في الجدول (5-3).

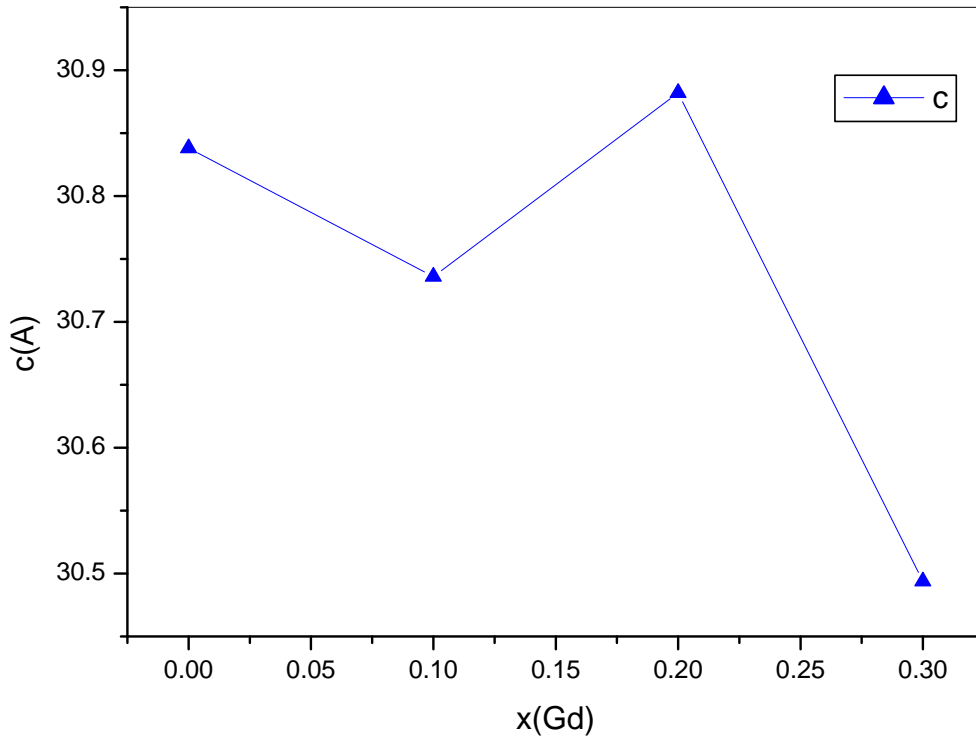


الشكل (26-3): منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b بدلالة نسبة التطعيم $x(\text{Gd})$.

الواضح من الشكل (26-3) أنه في المجال من $x=0.00$ إلى $x=0.1$ أن الثابت a يتزايد و b يتناقص وهذا راجع إلى أن الثابت a يتعلق بالرابطة Cu-O والتي تتحكم بدورها في أبعاد المستوي القاعدي وهذا راجع أيضا إلى أن نصف القطر الأيوني للغادولينيوم هو 1.078 \AA وهو أكبر من نصف القطر الأيوني للزيموث الذي يساوي 1.03 \AA [13] و هذا يؤدي إلى تمدد الثابت a [12]. ويقتربان من بعضهما جدا ويكادان ينطبقان عند $x=0.1$ مما يعني تغير النظام البلوري للعينة والذي يميل أن يصبح شبه رباعي [14].

في المجال من $x=0.1$ إلى $x=0.2$ نلاحظ أن الثابتين a و b يزدادان معا، وهذا راجع إلى أن أطوال ثوابت الشبكة البلورية القاعدية يمكن أن تتمدد أو تنقلص مع تغير كثافة الإلكترونات في هذه المستويات [15].

في المجال من $x=0.2$ إلى $x=0.3$ a و b يقتربان من بعضهما عند $x=0.3$ مما يعني التوجه نحو النظام البلوري للعينة للشكل شبه الرباعي من جديد [13].



الشكل (27-3): منحنى تغيرات الثابت c بدلالة نسبة التطعيم x(Gd).

إنطلاقاً من الشكل (27-3)، يتبين أن الثابت c في المجال من x=0.00 إلى x=0.1 يتناقص بزيادة تركيز الغادولينيوم في العينة وهذا يمكن أن يكون راجعاً لنقصان نسبة الأكسجين في الشبكة البلورية و المتموضع بين مستويات BiO والذي يسبب إنكماشاً في طول الثابت c.

في المجال من x=0.1 إلى x=0.2 يتزايد الثابت c بزيادة تركيز الغادولينيوم في العينة وهذا راجع لإختلاف نصف القطر الأيوني. هذه النتيجة تدل أيضاً أن إستبدال البزموت (Bi) بالجادولينيوم (Gd) تم بنجاح في الخلية الأساسية. و في المجال من x=0.2 إلى x=0.3 يعود الثابت c ليتناقص لنفس السبب في المجال الأول [13].

من جهة ثانية، يجب الإشارة إلى أنه تم حساب نسبة تواجد الطور Bi-2223 التقديرية في العينات بتطبيق العلاقة (3-3) [16]:

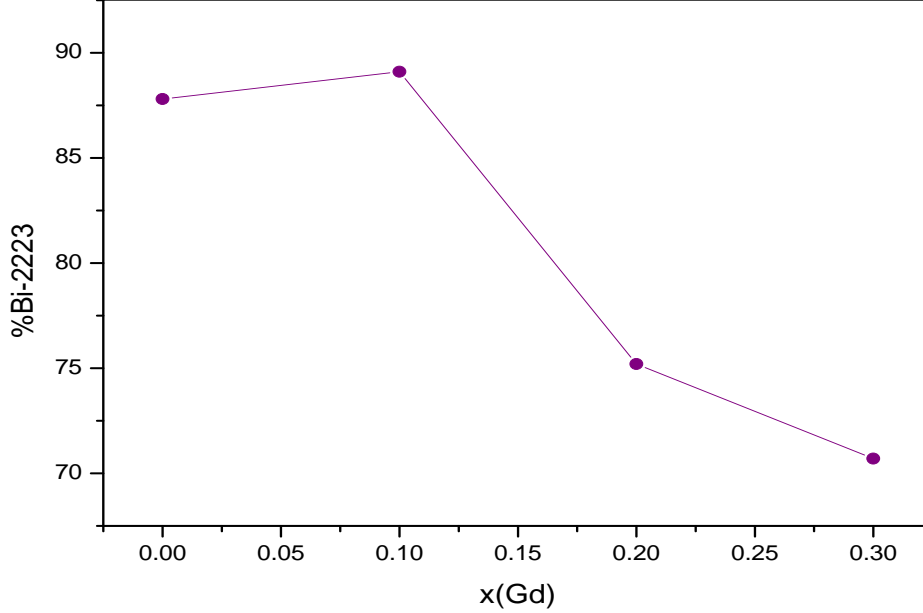
$$\text{Bi-2223}\% = \frac{\sum I_{2223}}{\sum I_{\text{all phases}}} \quad (3-3)$$

حيث:

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

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

في الشكل (3-28) تبين أن للتطعيم أثر محسوس على نسبة تواجد الطور (Bi-2223) في العينات والتي أظهرت أعلى نسبة كانت من أجل القيمة $x=0.1$ بينما تناقصت في العينات ($x=0.0$; $x=0.2$; $x=0.3$) وهذا راجع لزيادة تواجد الطور الشائب (Bi-2212) [17] ويعزى هذا إلى الإستبدال الجزئي للزموث ثلاثي التكافؤ بالجادولينيوم الذي يكبره في النصف القطر الأيوني مما يؤدي إلى تشوه في البنية البلورية وخاصة في طبقات أكسيد النحاس بالتالي يصعب تشكل الطور (Bi-2223).



الشكل (3-28): منحنى تغير نسبة تواجد الطور Bi-2223 بدلالة نسبة التطعيم.

لتقدير متوسط حجم الحبيبات للعينات تم إستعمال علاقة شيرر المبينة في العلاقة (3-4) أدناه [18]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4-3)$$

حيث يمثل:

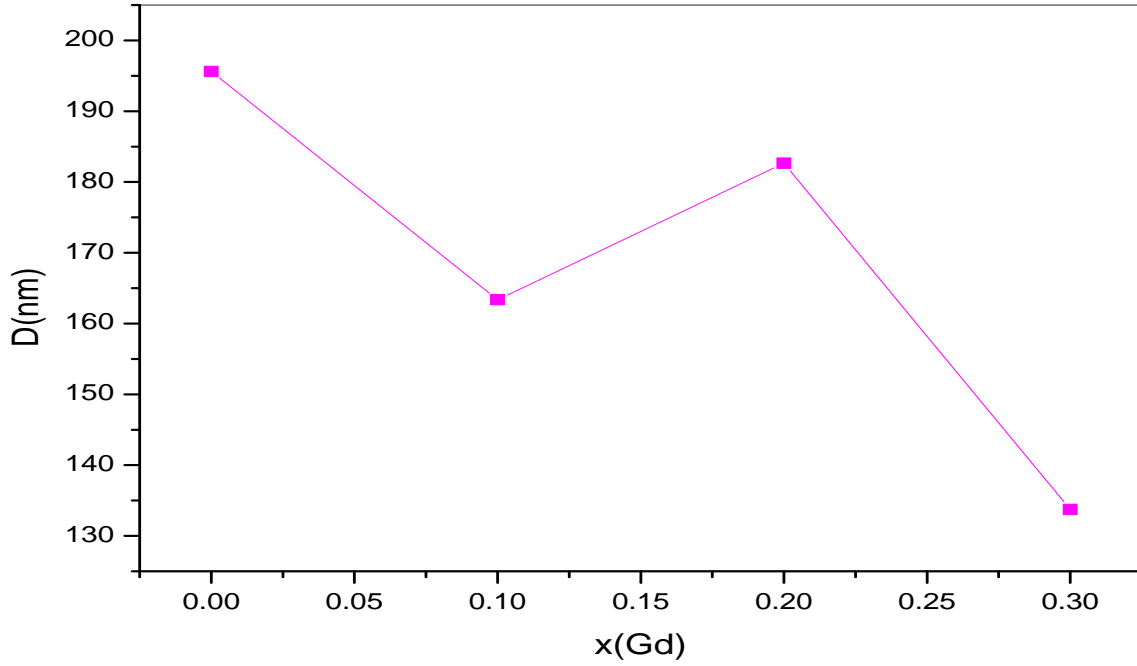
K: ثابت وقيمه في حالتنا هي 0.9.

λ : طول موجة الأشعة السينية المستعملة التي تساوي في حالتنا 1.54051 \AA .

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

θ : زاوية براغ للإنعراج.

إنطلاقا من الشكل (3-29) يظهر أن متوسط حجم الحبيبات D ينحى بمنحى تنازلي بزيادة تركيز الجادولينيوم في العينة، حيث تتراوح قيمته بين 195.5 nm إلى 133.7 nm وهي قيم تمكننا من إعتبار أن العينات تقترب كثيرا من أن تكون نانوية، وهذا يبين على أنه زيادة على طريقة التحضير فإن التطعيم بالجادولينيوم في مواضع الزموث للطور (Bi-2223) يعمل من الحصول على عينات حبيباتها أقل حجما ويقترب من مجال النانو، وهي نتيجة إيجابية حيث يمكن إستعمال هذه العينات النانوية لتطعيم مركبات أخرى بغية دراسة تأثيرها على الخواص الفيزيائية لها [14].

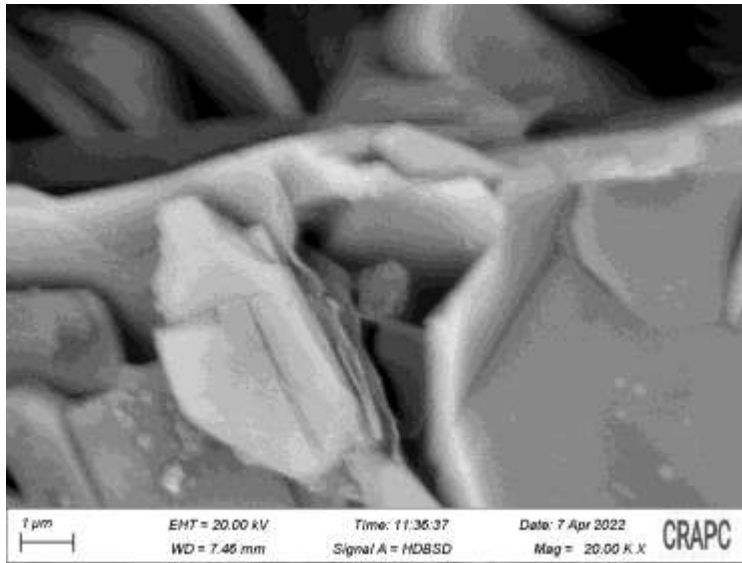


الشكل (3-29): منحنى تغيرات متوسط حجم الحبيبات D بدلالة نسبة التطعيم x(Gd).

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

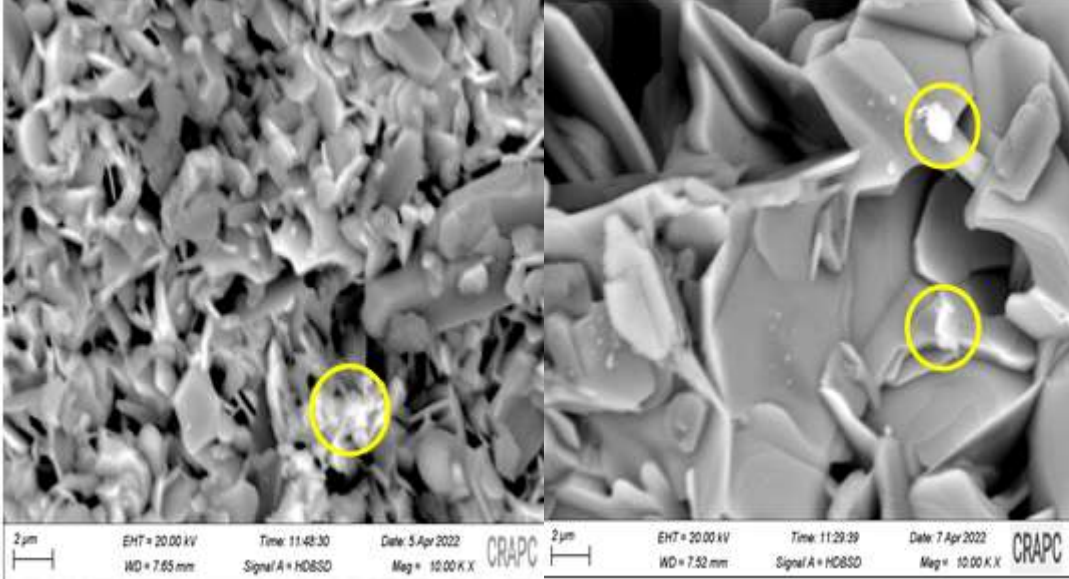
لتتبع البنية المجهرية للعينات النهائية تم إستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتي خضعت إلى تغطية السطح الخارجي لها بغشاء رقيق من مادة ناقلة كالذهب بسبب عدم ناقلية هذه العينات في درجة حرارة الغرفة، فحصلنا على النتائج التالية:

يبين الشكل (3-30) أن حبيبات العينة Gd00 تظهر على شكل تراص لطبقات متوازية وهذا يؤكد البنية الطباقية الداخلية التي يتميز بها هذا النوع من المواد.



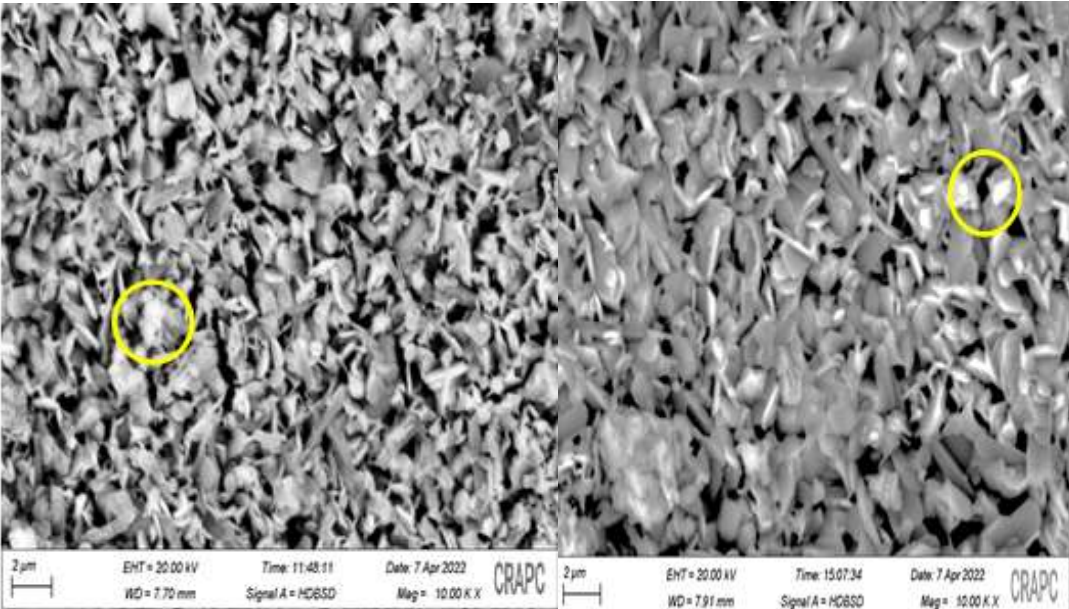
الشكل (3-30): صور البنية المجهرية للعينة Gd00 بتكبير 20000 مرة.

تظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح الموضحة في الأشكال (3-31 أ، ب، ج ود) للعينات Gd00، Gd01، Gd02 و Gd03 على الترتيب، انخفاض لحجم الحبيبات مع زيادة نسبة التطعيم الذي يظهر على شكل تحفيز لظاهرة إنتشار الذرات مما يجعلها تقترب من بعضها البعض أكثر فتتكثف المادة بشكل أكبر مما يؤدي إلى التقليل من الفراغات والفجوات بينها فتكون أكثر تلامسا و إرتباطا الأمر الذي سيرجع بالإيجاب على خصائص النقل الكهربائي مثلا درجة الحرارة الحرجة (T_c) وكثافة التيار الكهربائي (J_c) [19].



(ب)

(أ)



(د)

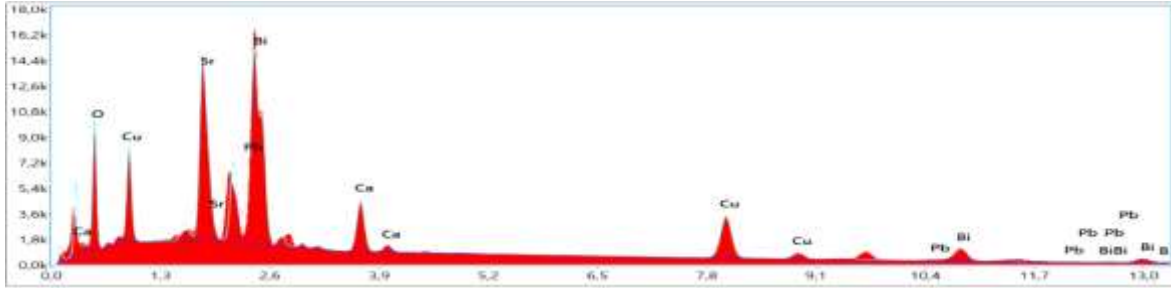
(ج)

الشكل (31-3): صور البنية المجهرية للعينة : (أ) Gd00، (ب) Gd01، (ج) Gd02 و (د) Gd03.

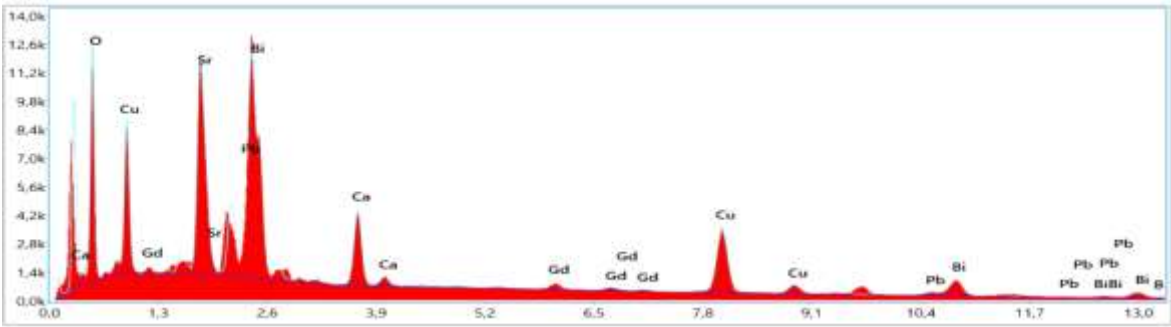
إن ظهور بعض المناطق الناصعة (الدوائر الصفراء) كأنها طبقة تغطي بعض حبيبات العينات النهائية والتي يمكن أن تكون للطور الشائب Bi-2212 أو بسبب ميلان الحبيبة بالنسبة للإشعاع الإلكتروني الوارد على السطح [20].

3-3-4 نتائج مطيافية تشتت الطاقة السينية (EDX)

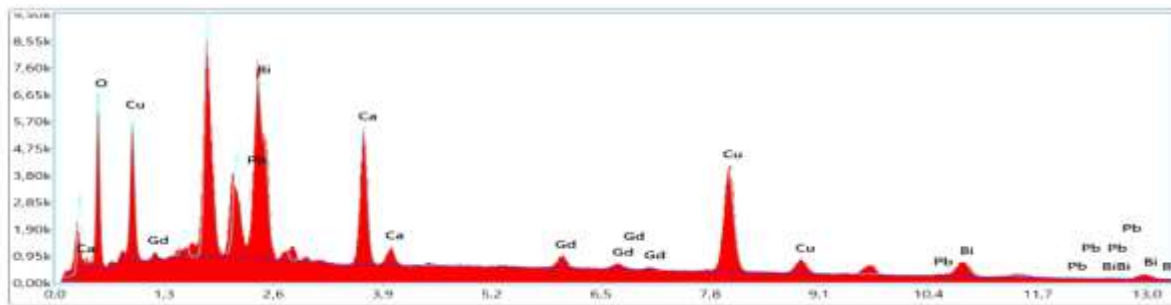
باستعمال المجهر الإلكتروني و تقنية EDX تم التحصل على الأشكال: الشكل(3-32: أ، ب، ج ود).



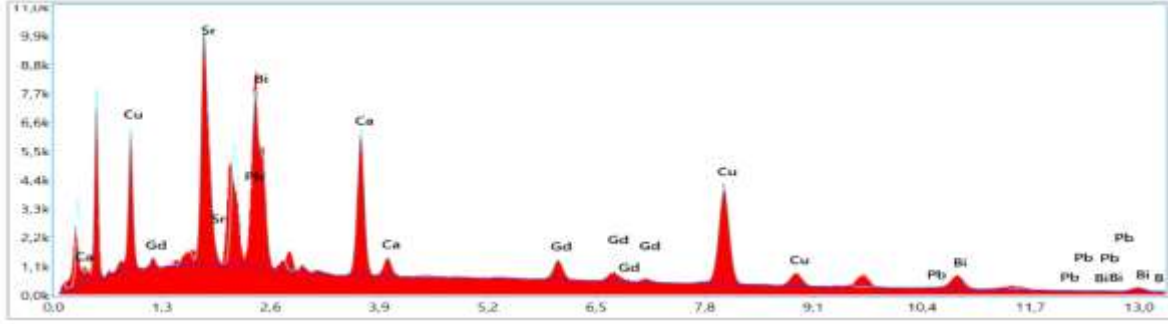
(أ)



(ب)



(ج)



(د)

الشكل (3-32): نتائج EDX للعينات : (أ) Gd00، (ب) Gd01، (ج) Gd02 و (د) Gd03.

من خلال تحليل طيف EDX للعينات المدروسة و الموضحة في الأشكال أعلاه أنه لا توجد عناصر كيميائية خارجة عن العناصر المنتظر إيجادها في العينات المحضرة. فعلا الطور (Bi-2223) هو الغالب و أن هذه التقنية تشتت ذراته كل حسب طاقتها.

مكنتنا تقنية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للعينات المدروسة من حساب الأعداد الستوكيومترية لكل عنصر من المركب ($Bi_{\alpha1}Pb_{\alpha2}Sr_{\alpha3}Ca_{\alpha4}Cu_{\alpha5}O_{\alpha6}$) بالعلاقة (3-5) التالية [21]:

$$\alpha_x = \frac{w_x(\%)*M_{Tot}}{100*M_x} \quad (5-3)$$

حيث:

α_x : العدد الستوكيومتري للعنصر.

M_x : الكتلة المولية للعنصر.

M_{Tot} : الكتلة المولية الذرية للمركب.

$w_x(\%)$: النسبة الكتلية للعنصر.

والتي مكنتنا من ملأ الجدول (3-6) لكل العينات المدروسة.

إنطلاقا من الأشكال يلخص الجدول التالي نسبة تواجد كل عنصر في كل عينة.

الجدول (3-6): النسب الكتلية لكل عنصر في كل عينة و الأعداد الستوكيومترية الموافقة له.

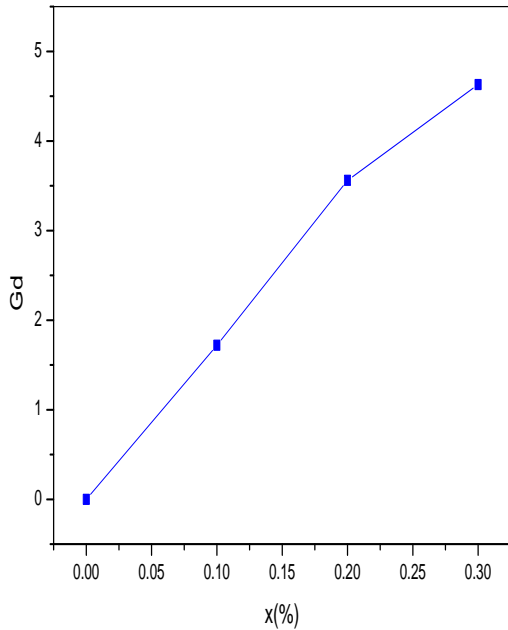
العينة Gd03		العينة Gd02		العينة Gd01		العينة Gd00		العنصر
α	wt%	α	wt%	α	wt%	α	wt%	
10.40	16.51	11.06	17.52	12.17	19.12	13.33	20.84	O
1.29	26.92	1.36	28.16	1.46	30.04	1.59	32.48	Bi
3.04	19.2	3.06	19.23	3.06	19.11	2.85	17.7	Cu
2.05	17.86	2.02	17.52	1.99	17.14	2.11	18.12	Sr
2.10	8.37	2.08	8.24	1.96	7.72	2.07	8.14	Ca
0.36	7.42	0.47	9.68	0.391	7.97	0.38	7.71	Pb
0.29	4.63	0.22	3.56	0.11	1.72	0	0	Gd

وعليه يمكن إستنتاج الصيغ الكيميائية التقريبية لكل عينة والمبينة حسب الجدول (7-3) التالي:

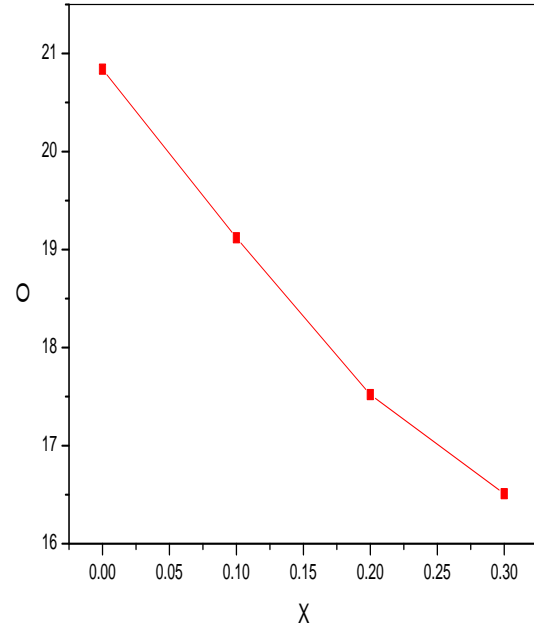
الجدول (7-3): الصيغ الكيميائية التقريبية للعينات المحضرة.

الصيغة الكيميائية التقريبية	العينة
$Bi_{1.59}Pb_{0.38}Sr_{2.1}Ca_{2.07}Cu_{2.85}O_{13.33}$	Gd00
$Bi_{1.46}Gd_{0.11}Pb_{0.39}Sr_{1.99}Ca_{1.96}Cu_{3.06}O_{12.17}$	Gd01
$Bi_{1.36}Gd_{0.22}Pb_{0.47}Sr_{2.02}Ca_{2.08}Cu_{3.06}O_{11.06}$	Gd02
$Bi_{1.29}Gd_{0.29}Pb_{0.36}Sr_{2.05}Ca_{2.10}Cu_{3.04}O_{10.40}$	Gd03

إنطلاقاً من الجدول أعلاه تم التأكد أن العينات المحضرة هي عينات الطور Bi-2223 المراد الحصول عليه . بالإضافة إلى ذلك وإستناداً للشكلين (33-3) و (34-3) أدناه، تبين أن نسبة الأكسجين تتناقص بزيادة التطعيم بالجادولينيوم و أيضاً زيادة في النسبة الذرية للجادولينيوم دلالة على أن عنصر الجادولينيوم دخل إلى الخلية الأساسية للعينات المطعمة [21].



الشكل (34-3): منحنى تغير النسبة الذرية للجادولينيوم بدلالة التطعيم.



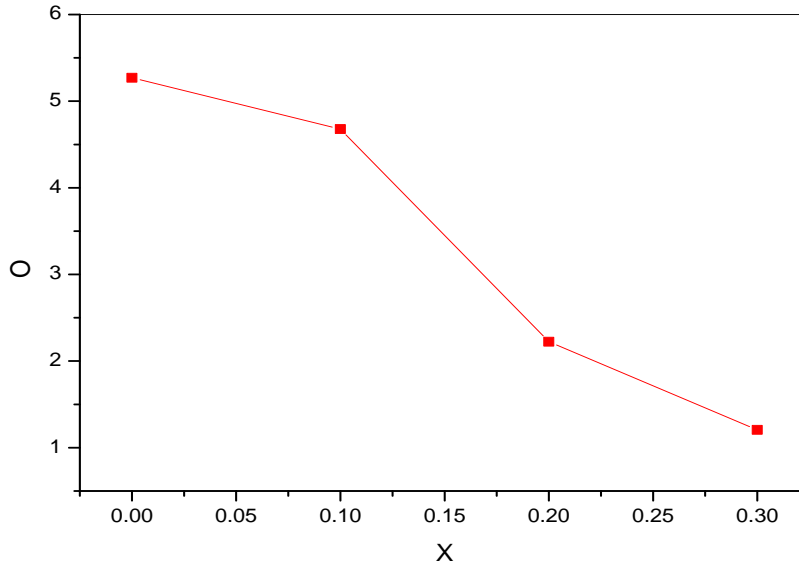
الشكل (33-3): منحنى تغير النسبة الذرية للأكسجين بدلالة التطعيم.

5-3-3 نتائج المعايرة

بعد إجراء تجربة المعايرة وبإستعمال العلاقة (1-3) تم تسجيل نسبة الأكسجين في العينات الأربعة والموضحة في الجدول (8-3).

الجدول(3-8): نسبة الزيادة في الأكسجين (δ) بدلالة التطعيم .

δ	العينة
5.27	Gd00
4.677872	Gd01
2.2233	Gd02
1.206	Gd03



الشكل (3-35): منحنى تغير δ بدلالة التطعيم.

من الشكل (3-35) تبين أن نتائج المعايرة تتوافق مع نتائج مطيافية تشتت الطاقة السينية (EDX) من حيث شكل التغير أي التناقص مع زيادة التطعيم. يمكن إرجاع ذلك أن التطعيم بالجادولينيوم يعسق إمتصاص عينات الطور Bi-2223 للأكسجين [21].

4-3 الخاتمة

من خلال العمل التجريبي تم تحضير عينات للطور (Bi-2223) المطعم بعنصر الجادولينيوم (Gd) الذي يعتبر أحد العناصر الترابية النادرة وذلك في مواضع البزموت (Bi) بنسب تطعيم لأربع عينات بنسب قدرها (0.3; 0.2; 0.1; 0) بإستعمال طريقة محلول هلام وبالتحديد طريقة بيشيني ثم تشخيصها بإستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، إنعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح و تقنية تشتت الطاقة السينية وأخيرا المعايرة الإيدومترية حيث دونت النتائج و دلت على تحضير عينات ذات جودة جد مقبولة وبالصيغ الكيميائية المطلوبة متوافقة مع هدف العمل.

مراجع الفصل الثالث

المراجع بالعربية

- [11] ا. خضير، ا. دبار، "تحضير و دراسة البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ بطريقة محلول-هلام"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021
- [12] ز. زين، ب. عوين، " تشخيص المركب الفائق الناقلية $Bi_{2-x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ المحضر بطريقة بيشيني"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2020.
- [20] د. نسيب، ص. بية، "تحضير و دراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية $Bi-2223$ المطعم بعنصر السماريوم"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.
- [21] م. نيد، "تحضير ودراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.

المراجع بالأجنبية

- [1] V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, "crystallo-graphic computing system JANA 2006: General features", Z. Kristallogr, Vol. 229(5), 345, 2014.
- [3] M. Arshad, A. H. Qureshi, K. Masud, N. K. Quasis, "production of BSCCO bulk high T_c Superconductors by sol-gel method and their characterization by FTIR and XRD techniques", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89, 595-600, 2007.
- [4] 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.
- [5] M. Mimouni, M. S. Mahboub, N. Mahamdioua, M. F. Mosbah, G. Rihia, S. Zeroual, M. Ghougali, S. P. Altintas and A. Alhussein, "structural and magnetoelectrical properties of $Bi_{2-x}Sm_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ high T_c superconductor prepared by pechini method", J. Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 33, 3321-3331, 2020.
- [6] Malvern Panalytical, High Score suite, powder diffraction, Vol. 29, 513-518, 2014.
- [7] C. Sama, M. F. Mosbah, S. Attaf and N. Benbellat, " The effect of Ba doping on Sr site on structural and superconducting properties of Bi2212 phase", physica B. Vol. 557, 12, 2019.

- [8] Y. D. Tretyakov, E. A. Goodilin D. V. Peryshkov and D. M. Itkis, "**structural and microstructural features of functional materials based on cuprates and manganites**", Russ. chem. Rev. Vol. 73, 881, 2004.
- [9] X. Zhu, S. Feng, J. Zhang, G. Lu, K. Chen, K. Wu, Z. Gan, Mod. Phys. Lett. B, Vol. 3, 707, 1989.
- [10] D. Pandey, A. Singh, R. Mahesh, V. Tiwari, "**The effect of semi-wet synthesis on the Formation of the 2223 phase in $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ composition**", Physica C: Superconductivity, Vol. 173, 476, 1911.
- [13] A. Amira, F. Bouaicha, N. Boussouf and M. F. Mosbah, "**substitution of Sr^{2+} by Eu^{3+} in Bi-2201 ceramics, effects on structure and physical properties**", Solid State Sciences, Vol. 12, 699-705, 2010.
- [14] Y. Boudjadja, "**structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases**", Physica B. Vol. 443, 130, 2014.
- [15] F. James, J. F. Shackelford and W. Alexander, "**Material Science and engineering hand book**", 3th edition, CRC press LLC, New York, USA, 2001.
- [16] N. Boussouf, M. F. Mosbah, F. Bouaicha and A. Amira, "**Effect of Magnesium on the Bi-based(2212) superconductors**", in Proc. International Conference on Electronics-Dubai, 318, 2012.
- [17] A. T. Ulgen, T. Turgay, C. Terzioglu, G. Yildirim and M. Oz, "**Role of Bi/Tm substitution In Bi-2212 system on crystal structure Quality, pair wave function and polaronic states**", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 764, 755-766, 2018.
- [18] A. Speakman, "**Estimating crystallite size using XRD**", Center for Materials Science and Engineering, 2012.
- [19] A. Amira, M. F. Mosbah, P. Molinié and A. Leblanc, "**The formation of Bi-2212 phase depending on synthesis conditions**", Solid State Sci, Vol. 7, 53, 2005.

المواقع الإلكترونية

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

A 3D rendered figure of a person, possibly a woman, holding a sign. The sign is light blue with a thin gold border and contains the Arabic text 'الخاتمة العامة' (The General Conclusion) in black, bold, sans-serif font. The figure is positioned behind the sign, and the entire scene is enclosed within a large black circle. The background is a soft, light-colored gradient.

الخاتمة
العامة

الخاتمة العامة

في هذا العمل المتواضع تم تحضير ودراسة تأثير التطعيم بعنصر الغادولينيوم في مواقع البزموت في الطور (Bi-2223) على خواصه البنيوية. حيث يحتوي العمل على جانب نظري يسرد تاريخ إكتشاف، تعريف الناقلية الفائقة وأنواع هذه المواد، خصائصها وتطبيقاتها. بالإضافة إلى عرض مبسط لبنية المركبات التي تنتمي إلى النظام (BSCCO) عامة والطور (Bi-2223) خاصة والدراسات السابقة التي إهتمت بتأثير التطعيم عليه. تم التطرق أيضا إلى شرح لأهم الطرق التجريبية المستعملة لتحضير المركب المدروس مع التركيز على طريقة محلول-هلام وخاصة فرعها المتمثل في طريقة بيثيني.

أما في الجانب العملي فقد تم عرض بالتفصيل لطريقة تحضير العينات المطعمة وغير المطعمة بحيث كانت نسب التطعيم (0.3 ; 0.2 ; 0.1 ; 0) و الطرق التي إستخدمت لتشخيصها والتي تمثلت في مطيافية الأشعة تحت الحمراء، إنعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، تقنية تشتت الطاقة السينية وأخيرا المعايرة الأيدومترية فكانت النتائج كما يلي:

• مطيافية الأشعة تحت الحمراء

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

• إنعراج الأشعة السينية

دلت النتائج على أن الطور الغالب في جميع العينات هو الطور (Bi-2223) مع وجود نسب مختلفة من الطور (Bi-2212) الذي يصعب التخلص منه، وقد بلغت أكبر نسبة عند قيمة التطعيم 0.1. نتائج التحسين بينت أن للتطعيم بالجادولينيوم أثر على ثوابت الخلية الأساسية للعينات المحضرة حيث سجلنا تزايدا للثابت a بزيادة نسبة التطعيم وتغيرا للنظام البلوري من المعيني القائم إلى الرباعي عند 10% من التطعيم بالجادولينيوم. النتيجة الهامة أيضا في هذا العمل هو أننا حصلنا على الطور المطلوب بعملية تلييد واحدة أي في وقت قصير مما يعني إقتصاد كبير في الطاقة المستهلكة.

تغير قيمة ثابتي الشبكة a و b مع تغير نسبة التطعيم بسبب تغير في طول الرابطة Cu-O وكثافة الإلكترونات في المستويات (001) والنصف القطر الأيوني.

• المجهر الإلكتروني الماسح

أظهرت الصور المأخوذة تزايدا في الكثافة وتناقصا بالعموم في حجم الحبيبات بزيادة نسبة التطعيم والذي وصل إلى حدود الحجم النانوي. زيادة الكثافة (نقص الفجوات بين الحبيبات) يعود بالإيجاب على كثافة التيار الكهربائي.

• تشتت الطاقة بالأشعة السينية

بينت النتائج أن الصيغ الكيميائية التقريبية للعينات المحضرة تتطابق مع الصيغة المطلوبة.

• المعايرة الإيدومترية

بينت تناقصا في نسبة الأكسجين بزيادة التطعيم بالغادولينيوم.

الآفاق المستقبلية

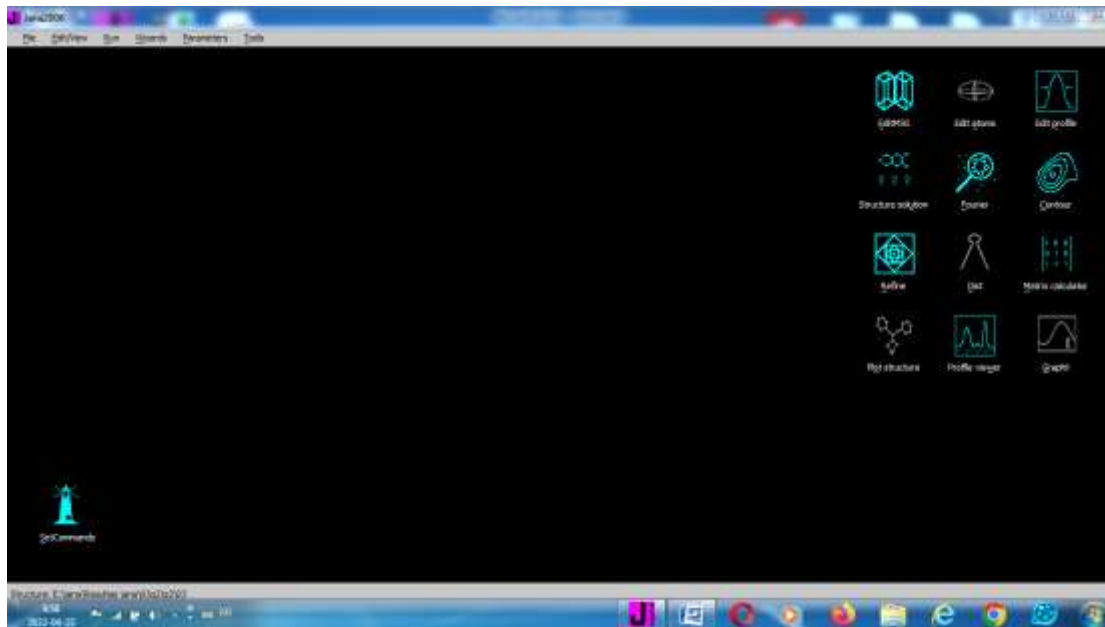
يمكن القيام بأعمال أخرى تتم هذه الدراسة و من بين أهم الآفاق المستقبلية :

- ✓ القيام بالقياسات الكهربائية والمغناطيسية للعينات المدروسة وتحديد قيمة درجة الحرارة الحرجة (Tc) وغيرها للعينات المحضرة.
- ✓ التأكد من نتائج EDX بواسطة تقنية الفلورة للأشعة السينية XRF.
- ✓ دراسة تطعيم نفس المركب في المجال بين 0 إلى 0.1.
- ✓ دراسة تطعيم الطور Bi-2223 بعناصر ترابية نادرة أخرى.
- ✓ تحضير نفس العينات بطريقة البلمرة الضوئية.

الملحق 1

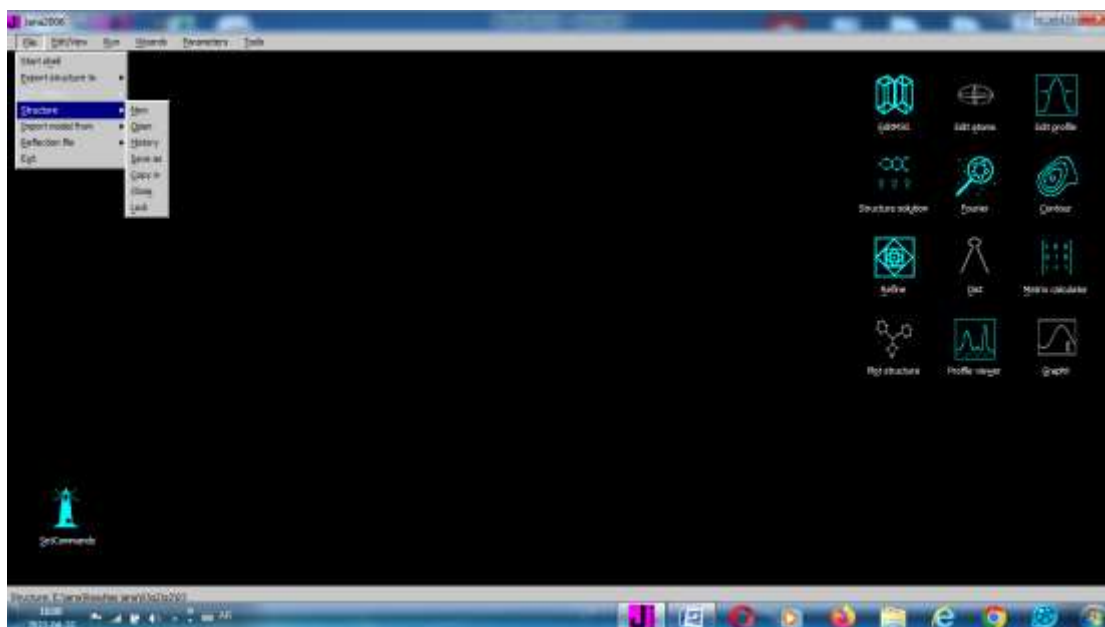
خطوات التحسين بواسطة Jana 2006 .

المرحلة 1:

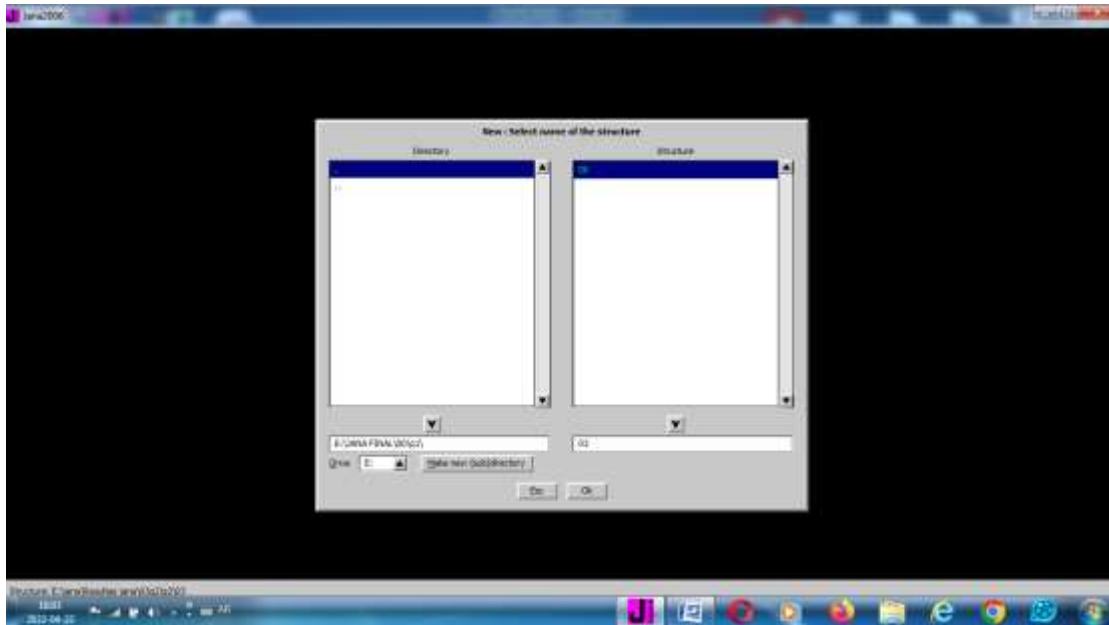


الشكل (م-1): تنفيذ برنامج Jana 2006.

المرحلة 2 :

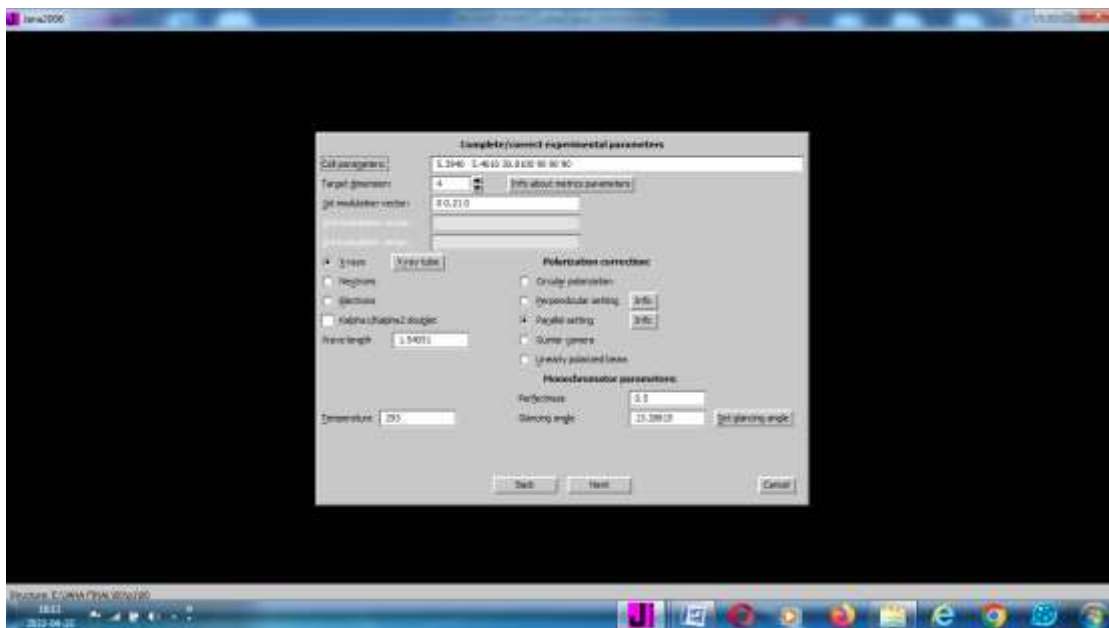


الشكل (م-2): تنفيذ برنامج Jana 2006.



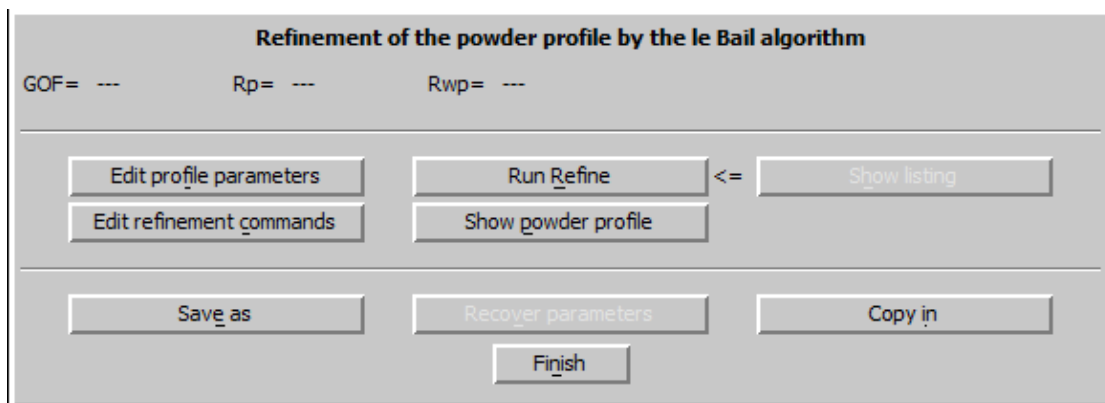
الشكل (م-2): فتح بنية جديدة و تحديد ملف لوضع البيانات.

المرحلة 3:



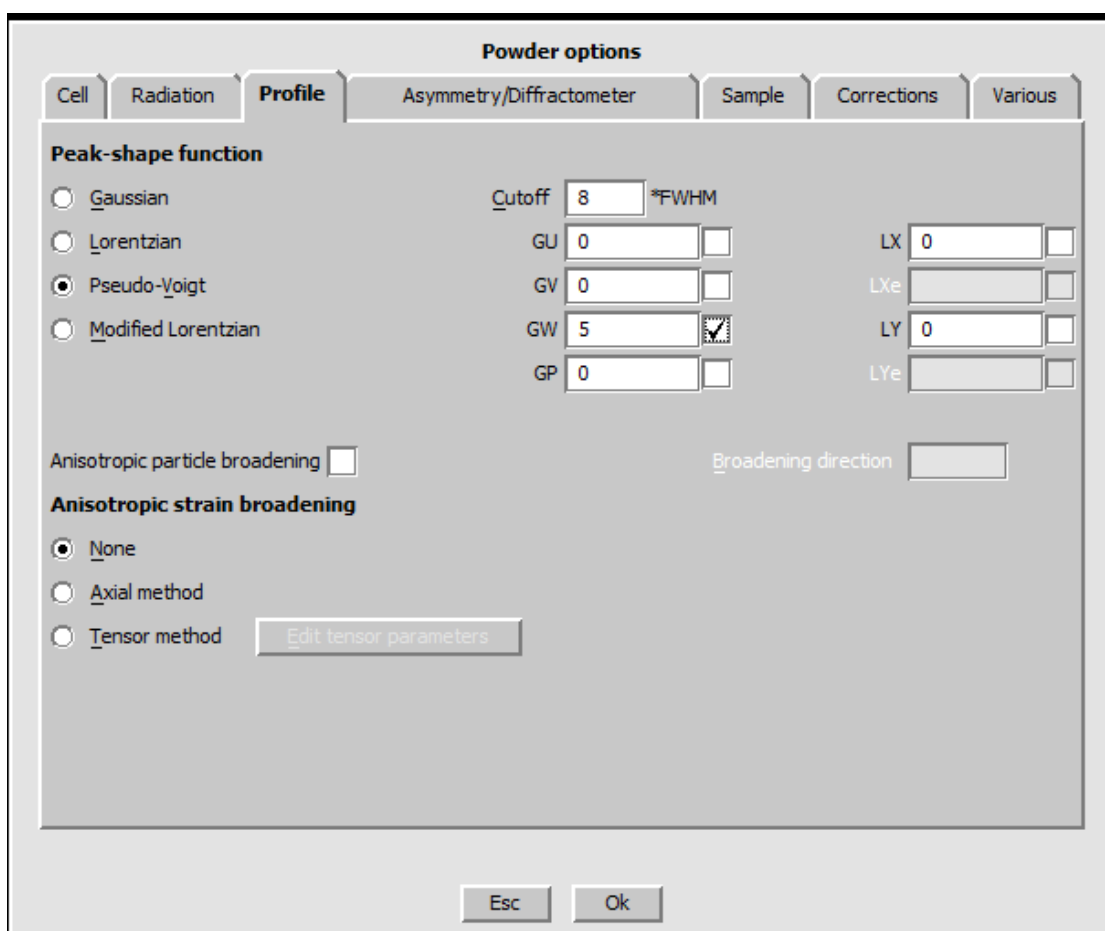
الشكل (م-3): إدخال الثوابت الأولية للخلية و شعاع التمرج و طول الموجة الأشعة السينية.

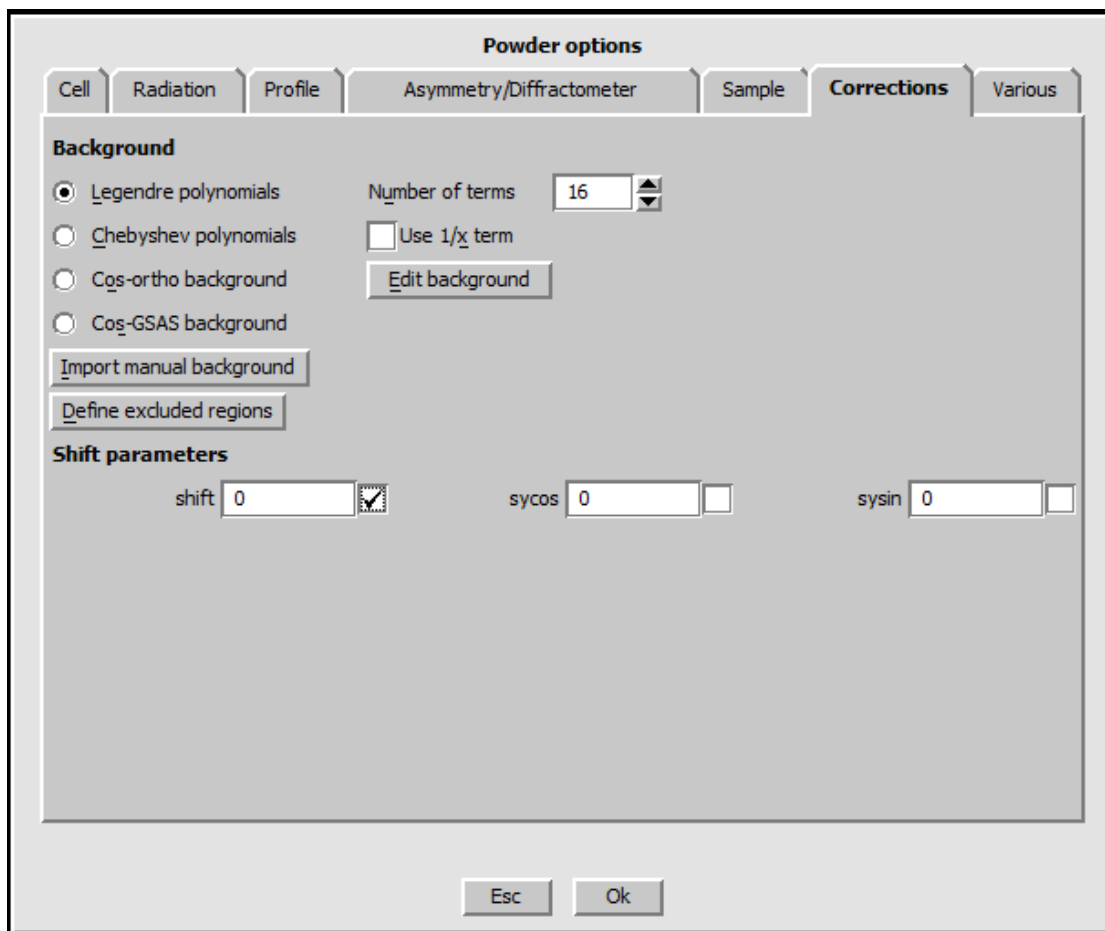
المرحلة 4:



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

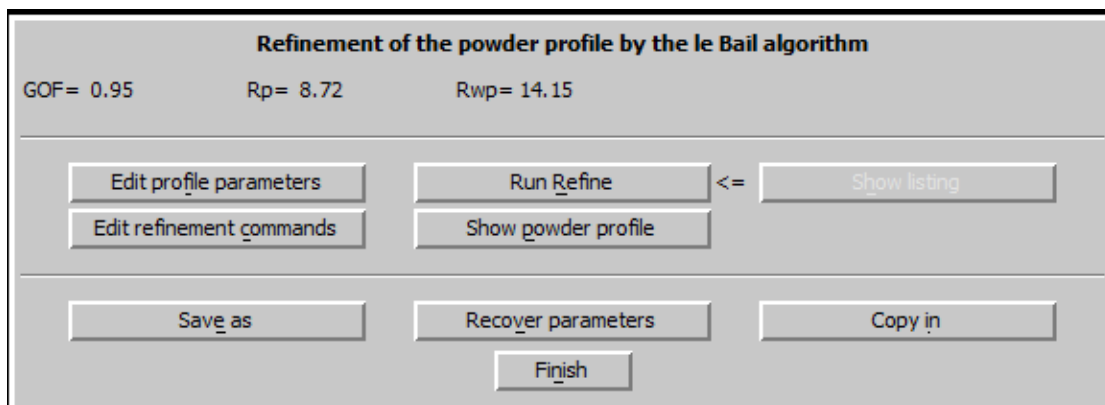
المرحلة 5:

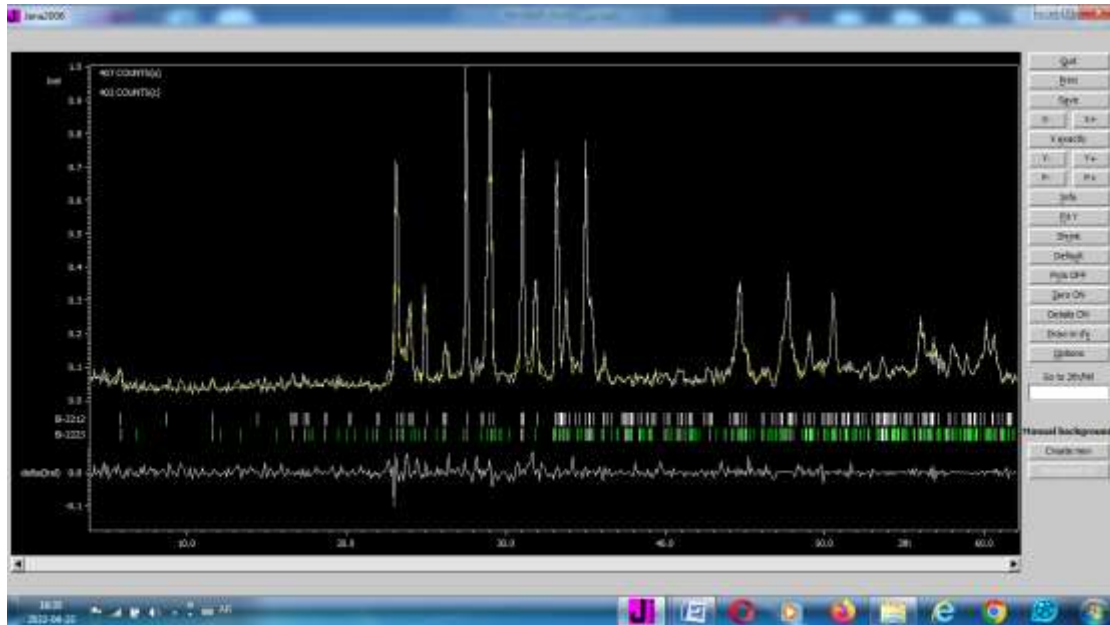




الشكل (م-5): إظهار ملف تعريف المسحوق و تعديل الإعدادات للملف الشخصي لتحسين المظهر اعتمادا على "الدالة Pseudo-voigt".

المرحلة 6:





الشكل (م-6): نتيجة التحسين و الشكل النهائي للهيكل (مثال العينة Gd00).

بطاقة مرجعية للعينة للطور الأول Bi-2223

Name and formula

Reference code: 00-042-0514

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

Chemical formula: $\text{Ca}_2\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{Bi}_{1.6}\text{O}_x$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

a (Å): 5.3940
b (Å): 5.4610
c (Å): 30.8100
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 907.56

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Superconducting Material

Quality: Blank (B)

Comments

Creation Date: 1/1/1970
Modification Date: 1/1/1970
Sample Preparation: Prepared by solid state reaction at 850 C for 160 hours and slowly cooled. Zero resistance near 96 K.

References

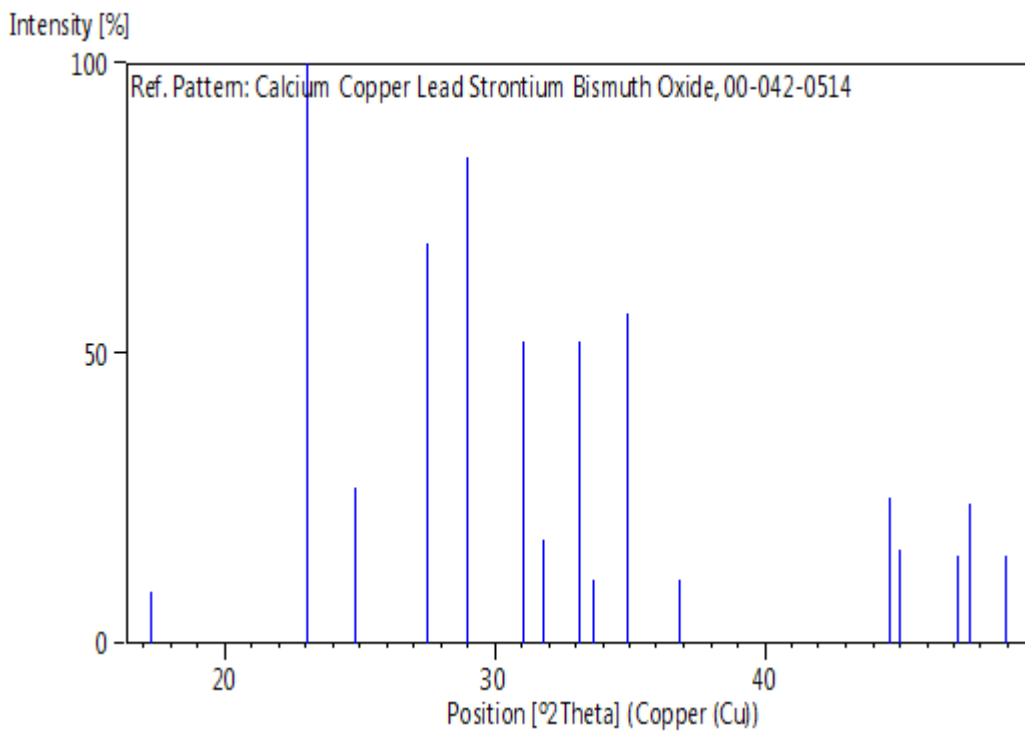
Primary reference: Maqsood, A., Bhatti, N., Ali, S., Haq, I., *Mater. Res. Bull.*, **25**, 779, (1990)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	6	5.12000	17.306	9.0

2	0	0	8	3.85000	23.083	100.0
3	1	1	3	3.58000	24.851	27.0
4	1	1	5	3.24100	27.499	69.0
5	0	0	10	3.08100	28.957	84.0
6	1	1	7	2.87700	31.060	52.0
7	0	0	11	2.81100	31.809	18.0
8	2	0	0	2.70000	33.153	52.0
9	2	0	2	2.66100	33.653	11.0
10	0	0	12	2.56800	34.911	57.0
11	1	2	0	2.44000	36.806	11.0
12	2	0	10	2.02900	44.623	25.0
13	1	1	13	2.01200	45.021	16.0
14	0	0	16	1.92700	47.124	15.0
15	1	1	14	1.90800	47.622	24.0
16	2	2	4	1.86000	48.930	15.0

Stick Pattern



بطاقة مرجعية للعينة للطور الثاني Bi-2212

Name and formula

Reference code:	00-049-0735
Compound name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
PDF index name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Chemical formula:	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.94}\text{Sr}_{2.01}\text{Cu}_{1.92}\text{O}_{7.87+x}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Amaa
Space group number:	66

a (Å):	5.4090
b (Å):	5.4070
c (Å):	30.8740
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 902.96

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion Inorganic Superconducting Material
Quality:	Star (S)

Comments

Creation Date:	1/1/1970
Modification Date:	1/1/1970
Sample Preparation:	Prepared by solid state reaction of Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 and CuO by extensive heatings and grindings with temperatures up to 950 C.

References

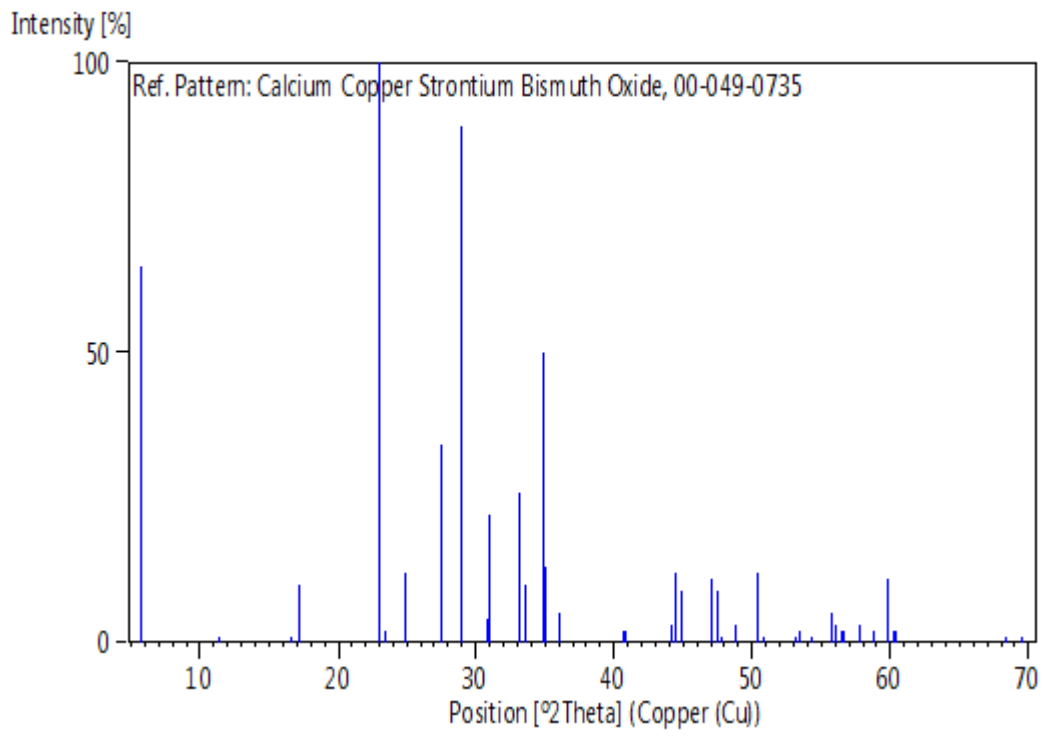
Primary reference:	Idink, H., Gotz, D., Hahn, Th., Woermann, E., Boekholt, M., <i>Physica C: Superconductivity</i> , 204 , 267, (1993)
--------------------	--

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	--------------	-------

1	0	0	2	15.41180	5.730	65.0
2	0	0	4	7.71130	11.466	1.0
3	0	1	1	5.32570	16.633	1.0
4	0	0	6	5.14650	17.216	10.0
5	0	0	8	3.85800	23.035	100.0
6	1	1	1	3.79810	23.403	2.0
7	1	1	3	3.58560	24.811	12.0
8	1	1	5	3.25120	27.411	34.0
9	0	0	10	3.08710	28.898	89.0
10	0	1	9	2.90010	30.807	4.0
11	1	1	7	2.88870	30.931	22.0
12	0	2	0	2.70350	33.109	26.0
13	2	0	2	2.66530	33.597	10.0
14	0	0	12	2.57280	34.843	50.0
15	1	1	9	2.55430	35.104	13.0
16	0	1	11	2.49000	36.041	5.0
17	2	0	8	2.21470	40.707	2.0
18	0	0	14	2.20510	40.892	2.0
19	1	2	8	2.05100	44.119	3.0
20	0	2	10	2.03370	44.515	12.0
21	1	1	13	2.01830	44.873	9.0
22	0	0	16	1.92950	47.059	11.0
23	2	2	0	1.91210	47.514	9.0
24	1	2	10	1.90260	47.766	1.0
25	2	0	12	1.86440	48.807	3.0
26	0	2	12	1.86350	48.832	3.0
27	1	1	15	1.81210	50.312	12.0
28	2	2	6	1.79200	50.917	1.0
29	0	1	17	1.72180	53.152	1.0
30	0	0	18	1.71480	53.386	2.0
31	3	1	3	1.68820	54.295	1.0
32	3	1	5	1.64820	55.726	5.0
33	1	1	17	1.64130	55.981	3.0
34	1	2	14	1.62860	56.456	2.0
35	2	2	10	1.62500	56.593	2.0
36	0	3	9	1.59600	57.716	3.0
37	0	2	16	1.56990	58.769	2.0
38	0	0	20	1.54400	59.854	11.0
39	2	2	12	1.53500	60.242	2.0
40	1	3	9	1.53010	60.455	2.0
41	1	1	21	1.37200	68.311	1.0
42	0	4	0	1.35180	69.477	1.0

Stick Pattern



المخلص

تم في هذا العمل تحضير عينات مطعمة وغير مطعمة بعنصر الغادولينيوم في مواقع البزموت تنتمي للعائلة فائقة الناقلية Bi-2223 ذات الصيغة الكيميائية $(\text{Bi}_{1.6-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d})$ و بنسب تطعيم قدرها (0.3 ; 0.2 ; 0.1 ; 0) باستخدام طريقة بيشيني و دراسة بعض خواصها البنيوية. تم أيضا تشخيص العينات بمطيافية الأشعة تحت الحمراء التي بينت تنقية العينات من كل الروابط العضوية التي إختفت بعد التليد. نتائج تحسين أطراف إنعراج الأشعة السينية أظهرت أن الطور الغالب هو (Bi-2223) والتي بلغت أكبر نسبة لها من أجل قيمة 10% من Gd، بالإضافة إلى تسجيل تغير النظام البلوري من معيني قائم إلى رباعي عند النسبة $x=0.1$. من جهة أخرى بينت التحاليل بالمجهر الإلكتروني الماسح أن حجم الحبيبات ينقص بزيادة التطعيم مما نعتقد أنه سيحسن من خصائص النقل الكهربائي. تقنية الـ EDX أوضحت أن الصيغ الكيميائية التقريبية للعينات تتوافق مع ما هو مطلوب تحضيره. نتائج المعايرة الإيدومترية بينت أيضا أن نسبة الأكسجين في العينات تتناقص بزيادة نسبة التطعيم بالغادولينيوم.

الكلمات المفتاحية: Bi-2223، التطعيم بالـGd، طريقة بيشيني، النواقل الفائقة.

Abstract

In this work, Gadolinium doped in Bi sites and undoped samples belonging to the superconducting Bi-2223 family with a chemical formula $(\text{Bi}_{1.6-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d})$ were prepared with $(x=0; 0.1; 0.2; 0.3)$ using Pechini method and some of their structural properties were studied. The samples were also analyzed using infrared spectroscopy, which showed that the samples were purified from all organic bonds after the sintering. The XRD refinement results showed that the dominant phase was the Bi-2223, which reached the highest percentage and we noted a change of the crystal system from Orthorhombic to tetragonal for 10% of Gd. On the other hand, the SEM analyzes revealed that the grain size decreases with increasing Gd doping, which we believe will improve the transport properties. The EDX technique showed that the approximate chemical formulas of the samples correspond to what is require. to be prepared. The results of the iodometric titration also showed that the oxygen percentage in the samples decreases when Gd doping increases.

Keywords: Bi-2223, Gd doping, Pechini method, Superconductors.