الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص : فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: شيحاني مروة -عروة مروة

الموضوع:

دراسة أثر ظروف التحضير على الخواص البنيوية وفائقة الناقلية للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$

نوقشت يوم: 07 /2017/06

أمام لجنة المناقشة المكوّنة من:

محبوب محمد الصادق	أستاذ محاضر قسم أ	رئيسا
مفتاح محمد الصالح	أستاذ مساعد قسم أ	مناقشا
عاشور رحال	أستاذ مساعد قسم أ	مناقشا
ميموني مراد	أستاذ مساعد قسم ب	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2017/2016

الإهداء

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما، إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما، إلى والدينا الكرام أدامهما الله لنا نهدي هذا العمل المتواضع وإلى اخوتنا واخواتنا وكل العائلة وأساتذتنا الكرام

و إلى كل من سقط من قلمنا سهوا.

مروة*مروة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي علم بالقلم علم الانسان مالم يعلم وأفضل الصلاة والسلام على من

بلغ الرسالة وأدى الامانة ونصح الأمة سيدنا وحبيبنا محمد

عليه أفضل الصلاة وأزكى التسليم.

يسرنا أن نرفع أصدق كلمات الشكر والتقدير للأستاذ الفاضل * ميموني

مراد * على ما بذله من جهد ونصائح وتوجيهه لنا في كل خطوة من المذكرة

كما نتقدم بأسمى عبارات الشكر والعرفان الى جميع أساتذتنا الكرام الذين

أشرفوا على تكويننا طيلة المشوار الجامعي وكما نشكر اعضاء لجنة المناقشة

على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الاستاذ محبوب محمد

الصادق وكذلك الاستاذين المناقشين مفتاح محمد الصالح ورحال عاشور

وإلى كل من ساعدنا في هذا البحث المتواضع من قريب أو بعيد.

ونسأل المولى عز وجل أن يوفقنا وكل أسرة علوم المادة **ماستر فيزياء الإشعاع

وطاقة 2017 ** بالنجاح .

وشكرا

مروة*مروة

فهرس المحتويات

فهرس الاشكال I
فهرس الجداول IV
فهرس الرموز V
المقدمة العامة 01

الفصل الأول:عموميات على النواقل الفائقة

I - 1 تعريف النواقل الفائقة 03
I-1- 1 ظاهرة الناقلية الفائقة 03
I-1-1-1 تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة..... 03
I-1-1-2 خصائص النواقل الفائقة..... 03
I-1-1-2-1 المقاومة المعدومة..... 03
I-1-1-2-2 ظاهرة الطفو(فعل مايسنر)..... 04
I-1-1-2-3 السطح الحرج..... 05
I-2 أنواع النواقل الفائقة..... 06
I-2-1 النواقل الفائقة من النوع الأول..... 06
I-2-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني..... 07
I-2-2-1 بنية الدوّامات..... 07
I-2-2-2 اثار تثبيت الدوامات..... 08
I-3 اهم نظريات الناقلية الفائقة..... 09
I-3-1 نظرية الاخوة لندن..... 09
I-3-2 نظرية غانزبورغ – لندو..... 09
I-3-2-1 الابعاد المميزة في النواقل الفائقة..... 10
I-3-3 نظرية BCS..... 11
I -4مركبات النظام Bi-Sr-Ca-Cu- O..... 13
I-4-1 البنية البلورية للطورBi-2212 13
I-4-2 أثر التطعيم على البنية البلورية 16
I-5 النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية.(HTCS) 17
I-5-1 تطبيقات النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية..... 19
I-5-1-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية..... 19
I-5-1-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية..... 20

الفصل الثاني : طرق تحضير و تشخيص العينات

II-1 طرق تحضير مركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O..... 22

II-1-1 طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT)..... 22
II-1-2 طريقة النمو بالإنصهار الجزئي..... 22
II-1-3 طريقة محلول - هلام (Sol-Gel) 24
II-1-4 طريقة التفاعل في الحالة الصلبة..... 26
II-2 تحضير العينات المدروسة..... 26
II-2-1آلية تشكل الطور Bi-2212..... 26
II-3 تقنيات تشخيص العينات..... 30
II-3-1 تقنية إنعراج الأشعة السينية(DRX)..... 30
II-3-1-1 انتاج الاشعة السينية..... 30
II-3-1-2 مبدا إنعراج الاشعة السينية..... 31
II-3-2 المجهر الإلكتروني الماسح (M.E.B)..... 33
II-3-3 قياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة ρ(T)..... 34

الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها

III-1نتائج إنعراج الأشعة السينية (DRX)..... 37
III-1-1 اطياف مرحلة الكلسنة 37
III-1-2 اطياف مرحلة التلبيد..... 39
III-2 مقارنة اطياف انعراج الاشعة السينية..... 44
III-3 نتائج الـ MEB..... 46
III-4 نتائج قياس المقاومية الكهربائية 48
الخاتمة عامة 54
قائمة المراجع..... 56
الملاحق..... 61

فهرس الاشكال

(1-I) تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للزئبق..... 04
(2-I) مغناطيس يطفو فوق جسم فائق الناقلية..... 05
(3-I) فعل ما يسنر في المجال فائق الناقلية..... 05
(4-I) حدود الحالة فائقة الناقلية..... 06
(5-I) منحنى تغيرات المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الاول..... 06
(6-I) منحنى تغيرات المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني..... 07
(7-I) رسم توضيحي لبنية الدوامة..... 08
(8-I) يمثل الحالة المختلطة في الحالة الفائقة..... 08
(9-I) يمثل حركة الدوامات في النواقل الفائقة..... 09
(10-I) مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية..... 10
(11-I) منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T 11
(12-I) رسم توضيحي لأزواج كوبر الإلكترونية..... 12
(13-I) صورة توضيحية لتموضع ذرات الطور Bi-2212..... 13
(14-I) يوضح صورة Bi-2212 المتحصل عليها باستعمال المجهر الإلكتروني HREM..... 14
(15-I) صورة توضيحية لتموضع ذرات النحاس والأوكسجين داخل الخلية الأساسة للطور Bi-2212..... 15
(16-I) صورة توضيحية لخماسيات الوجوه المشكلة من ذرات النحاس والأوكسجين داخل الخلية الأساسية للطور Bi-2212..... 16
(17-I) يوضح البنية البلورية لذرة النحاس Bi-2212..... 16
(18-I) يوضح الإختلاف في ثوابت الشبكة a وc في وظيفة تركيز Pr في المركب $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$..... 17
(19-I) التطور الزمني لدرجة الحرارة الحرجة..... 18
(20-I) البنية البلورية لأبرز النحاسيات..... 18
(21-I) مبدأ القطارات MAGLEV..... 20
(1-II) (أ) مبدأ طريقة OPIT..... 22
(ب) صورة توضيحية للعينة النهائية باستعمال طريقة OPIT..... 22
(2-II) مخطط يوضح المعالجة الحرارية بطريقة الانصهار الجزئي..... 23
(3-II) منحنى يوضح مراحل المعالجة الحرارية لشريحة العينة..... 23
(4-II) مراحل طريقة محلول – هلام للحصول على العينة المدروسة..... 25
(5-II) المخطط العام للكلسنة والتلبيد..... 26
(6-II) مخطط يلخص آلية تشكل الطور Bi-2212..... 27
(7-II) مخطط الأطوار للنظام Bi2O3-SrO-CaO-CuO..... 27
(8-II) اسقاط لمخطط الأطوار الثلاثي للنظام $Bi_2Sr_2O_5$-CaO-CuO..... 28
(9-II) آلة ضغط هيدروستاتيكي..... 29
(10-II) مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة..... 30

(11- II) رسم توضيحي لأنبوبة كوليدج للأشعة السينية..... 31
(12-II) هندسة براغ للانعراج..... 32
(13-II) صورة لجهاز الحيود Brucker Siemens D8..... 32
(14-II) تفاعل الاشعاع الالكتروني و المادة..... 33
(15-II) مكونات المجهر الالكتروني الماسح..... 34
(16-II) طريقة الاسلاك الاربعة لقياس المقاومية الكهربائية..... 34
(17-II) تحضير العينة لقياسات الكهربائية..... 35
(18-II) التركيب التجريبي لقياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة..... 35

(1-III) طيف إنعراج الأشعة X للمسحوق 1 المكلسن عند $810^{\circ}C$ خلال $15h$..... 37
(2-III) طيف إنعراج الأشعة X للمسحوق 2 المكلسن عند $820^{\circ}C$ خلال $15h$..... 38
(3- III) طيف إنعراج الأشعة X للمسحوق 3المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$..... 38
(4- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$..... 39

(5 - III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص 1 الملبد عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$..... 39
(6 - III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص 2 الملبد عند $835^{\circ}C$ خلال $15h$..... 40

(7- III) طيف انعراج الأشعة X للقرص 3 الملبد عند $850^{\circ}C$ خلال $15h$..... 40
(8- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص4 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$..... 41
(9- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص5 الملبد عند $820^{\circ}C$ خلال $60h$..... 41

(10- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص 6 الملبد عند $820^{\circ}C$ خلال $72h$..... 42

(11- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص7 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$..... 42

(12- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص 8 الملبد عند $800^{\circ}C$ خلال $10h$..... 43

(13- III) طيف انعراج الأشعة X للقرص 9 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $10h$..... 43
(14- III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص 10 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$..... 44
(15- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص1..... 46
(16- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 2..... 46
(17- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 3..... 47
(18- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 4..... 47
(19- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 5..... 48
(20- III) صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 6..... 48
(21- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 1 بدلالة درجة الحرارة..... 49
(22- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 2 بدلالة درجة الحرارة..... 49
(23- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 3 بدلالة درجة الحرارة..... 50
(24- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 4 بدلالة درجة الحرارة..... 50
(25- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 5 بدلالة درجة الحرارة..... 51
(21- III) منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 6 بدلالة درجة الحرارة..... 51
(1- A) صورة لبطاقة البيانات PCPDFWIN..... 61

(1- B) (أ): طيف الإنعراج للمسحوق 1 المكلسن عند 810°C خلال 15h..... 62
(ب): طيف الإنعراج للمسحوق 2 المكلسن عند820°C خلال15 h..... 62

(2-B) (أ): طيف الإنعراج للمسحوق 3المكلسن عند835°C خلال 10h..... 63
(ب): طيف الإنعراج للقرص المكلسن عند835°C خلال 10h..... 63

(3-B) (أ): طيف الإنعراج للقرص 1 الملبّد عند عند835°C خلال 10h 64
(ب): طيف الإنعراج للقرص 2 الملبد عند 835°C خلال 15h..... 64

(4-B) (أ): طيف الإنعراج للقرص2الملبد عند 835°C خلال15 h..... 65
(ب): طيف الانعراج للقرص 3 الملبد عند 850°C خلال 15h..... 65
(ج): طيف الإنعراج للقرص4 الملبد عند840°Cخلال15h..... 65

(5-B) (أ): طيف إلانعراج للقرص5الملبدعند 820°Cخلال 60h..... 66
(ب): طيف إلانعراج للقرص 6 الملبد عند 820°C خلال 72h 66

(6-B) (أ):طيف إنعراج ا للقرص4 الملبد عند840°C خلال 15h …… 67
(ب): طيف إنعراج للقرص7الملبد عند840°Cخلال15h 67

(7-B) (أ) : طيف الإنعراج للقرص1 الملبّد 835°C خلال 10h 68
(ب): طيف الإنعراج للقرص8الملبد عند800°Cخلال 10h..... 68

(8-B) (أ): طيف الإنعراج للقرص4 الملبد عند840°C خلال 15h 69
(ب): طيف الإنعراج للقرص7 الملبد عند840°C خلال 15h 69
(ج): طيف الإنعراج للقرص10 الملبد عند840°C خلال 15h 69

(9-B) (أ): طيف الإنعراج للقرص7 الملبد عند840°Cخلال15h 70
(ب): طيف الإنعراج للقرص10الملبد عند840°C خلال 15h …….. 70

(10-B) (أ): طيف انعراج للقرص9الملبد عند840°C خلال 10h 71
(ب): طيف إنعراج للقرص10 الملبد عند840°C خلال 15h 71

(11-B) (أ): طيف الإنعراج للقرص 8 الملبد عند800°C خلال 10h..... 72
(ب): طيف الانعراج للقرص 9 الملبد عند840°C خلال 10h 72

فهرس الجداول

(1-I)	بعض البيانات للبلورات من المراحل داخل نظام Bi-Sr-Ca-Cu-O	14
(2-I)	إحداثيات ذرات الخلية الاساسية للطور Bi-2212	15
(3-I)	الأنظمة البلورية لأهم النحاسيات فائقة الناقلية	19
(1-II)	جدول يوضح ظروف كلسنة العينات.	28
(2-II)	جدول يوضح ظروف تلبيد الأقراص.	29
(1-III)	عرض الإنتقال ودرجات الحرارة الحرجة للأقراص.	51

فهرس الرمـوز

الحروف اللاتينية

A: الكمون الكهربائي(V).
B:الحقل المغناطيسي(Tesla).
d: الحيود عن الستوكيومترية.
d_{hkl}: التباعد بين المستويات البلورية.
2D: ثنائي البعد.
E_g: طاقة الفجوة(ev).
F : قوة لورنتز(N).
H_c: المجال الخارجي(Tesla).
H_c: المجال المغناطيسي الحرج(Tesla).
H_{c1} : المجال المغناطيسي الاول(Tesla).
H_{c2}:: المجال المغناطيسي الثاني(Tesla).
I: التيار الكهربائي(A).
Ic: التيار الحرج(A).
J: كثافة التيار(A/m^2).
Jc: كثافة التيار الحرج(A/m^2).
K: معامل غانزبورغ لندو .
L:البعد بين السلكين(m).
m: الكتلة (Kg).
M: التمغنط (A/m).
n: تحدد النسبة المولية.
n_s: كثافة الالكترونات(m^{-3}).
n_0 : تمثل كثافة الإلكترونات عند 0K (m^{-3}).
t: الزمن (h).
T: درجة الحرارة(K).او(c°).
T_C: درجة الحرارة الحرجة (K).
T_{on}: درجة حرارة بداية التحول (K).
v_F: سرعة فيرمي(m/s).
X: الاحداثية الاولى للذرات في الشبكة البلورية.
Y: الاحداثية الثانية للذرات في الشبكة البلورية.
Z: الاحداثية الثالثة للذرات في الشبكة البلورية.

الحروف اليونانية

α : ثابت.
ξ :مسافة التوافق(m).
ζ(T) : نصف قطر الدوامة(m).
ξ_{GL} : مسافة التوافق لغانزبورغ ولندو(m)
λ: عمق الاختراق(m).
$\lambda_{\circ}$: عمق الاختراق عند 0k(m).
λ_L : عمق الاختراق للندو(m).
ψ(r): دالة الموجة .
θ: الزاوية بين الاشعاع الوارد والمستوي(°).
$|\Delta|$: طاقة ترابط الزوج الإلكتروني(ev).
$\vec{\nabla}$: تدرج دالة.
ρ: المقاومية الكهربائية($\Omega.m$).
ΔT: عرض الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة(K).

المؤشرات(الدلالات)

hkl :قرائن ميلر
$K_{\alpha 1}$: الطبقة الاولى لذرات الهدف.

الاختصارات

BCS: نظرية باردين وكوبر وشريفر .
Brucker Siemens D8 : اسم لجهاز الانعراج.
DRX: انعراج الأشعة السينية.
HREM: المجهر الإلكتروني عالي الدقة
IRM: الرنين المغناطيسي.
OPIT: مسحوق الأكسيد داخل أنبوب.
MEB: المجهر الالكتروني الماسح.
MET: المجهر الالكتروني النافذ.
MAGLEV: قطار ماجليف.
RE : الترابيات النادرة.
RMN الرنين المغناطيسي النووي.
Sol-Gel: محلول ـ هلام.
Sm: عنصر السامريوم.
XL 30: مجهر الكتروني ماسح من نوع فيليبس.
Bi-2212: اختصار للمركب المدروس.

PCPDFWIN: اسم لقاعدة البيانات لبعض المركبات.
HTCS: النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية.

ثوابت فيزيائية

c: سرعة الضوء في الفراغ($2.997925*10^{8}$ m/s).
e : شحنة الالكترون ($1.60219*10^{-19}$c)
$\hbar$: ثابت ديراك($1.0541*10^{-34}$ J.s).
μ_0 : سماحية الفراغ($4\pi *10^{-7}$ H/m).
K_B : ثابت بولتزمان($1.380664*10^{-23}$J/k).

المـــقدمة العامة

المقـدّمة العـامة

إنّ من أحد الظواهر الفيزيائية التي أثارت جدلا كبيرا وأصبحت محل إهتمام الباحثين هي ظاهرة الناقلية الفائقة، وقد حاول العديد من العلماء إكتشاف سرّها الى غاية بداية القرن العشرين، حيث كان الإعتقاد السائد قبل عام 1911م أن جميع المواد تصبح فائقة الناقلية للكهرباء فقط عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولكن في نفس السنة أثبت العالم الهولندي هيك كامرلين أونيس[1] بتجربته التي كان يقوم بها بالصدفة لقياس المقاومة الكهربائية للزئبق النقي فوجد أن هذه الأخيرة تنهار بشكل فجائي وتؤول إلى الصفر تقريبا، ولذا أطلق عليها بظاهرة الناقلية الفائقة لأن النقل الكهربائي يصل إلى ما لانهاية عند هذه الدرجة، ولقد كان هذا الإكتشاف مثيرا لإهتمام الكثير من العلماء من أجل إيجاد تفسير علمي له وخاصة بعد أن وُجد أن هناك مواد أخرى لها نفس الخاصية عندما تُبرّد في درجات حرارة أخرى ممّا كان مخالفا لما إعتادوا عليه في ذلك الوقت، وفي عام1933 اكتشف العالمان الألمانيان مايسنر و أوشنفيلد أن هذه المواد تطرد المجال المغناطيسي المطبّق عليها إلى الخارج وذلك عند تبريدها حتى درجة حرارة تسمى الدرجات الحرجة في وجود المجال المغناطيسي[2].

في عام 1987 تم إكتشاف المركب $YBa_2Cu_3O_7$ ذو درجة حرارة حرجة مرتفعة، ومن هذا التاريخ بدأت البحوث والتجارب العلمية تُنشط لمحاولة إكتشاف مركبات أخرى لها درجات حرارة حرجة عالية لما لها من فائدة كبيرة في مجال إقتصاد الطاقة.

من بين المركبات التي تملك درجة حرارة حرجة هي عائلة المركبات التي تحوي عنصر البيسموث (Bi) والتي يمكن أن تتأثر بالعديد من العوامل ومن بينها طرق و ظروف تحضير العينات، وفي هذا الصدد تندرج إشكالية بحثنا وهي ما مدى تأثير ظروف التحضير على الخصائص البلورية وفائقة الناقلية للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ؟ ، فالهدف من هذه الدراسة هو الإجابة عن هذه الإشكالية، وفقا لمُذكّرة تتضمّن ثلاثة فصول رئيسية.

في الفصل الأول سنقدم عرضا نظريا نتعرف من خلاله على ظاهرة الناقلية وأنواعها وأهم نظرياتها وتفسيرها مع إعطاء أهم خصائصها، ثم سنشرح البنية البلورية للمركب المدروس وأهم تطبيقات المواد فائقة الناقلية.

في الفصل الثاني سنعرض بعض طرق تحضير المركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ وذكر أهم المراحل التي حضّرت بها العينات المدروسة لهذا المركب وكذلك التعرف على تقنيات تشخيص العينات التي أستعملت.

أمّا في الفصل الثالث سنعرض ونحلّل النتائج التجريبية المحصل عليها، ثم نختم هذا العمل المتواضع بخلاصة عامة.

الفصل الأول

عموميات على النواقل الفائقة

إن ظاهرة الناقلية الفائقة لبعض المواد مثيرة في جميع جوانبها سواءًا ما يتعلق بدراستها أو ما يتعلق بتطبيقاتها، هذه الأخيرة فتحت طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، فهي تتميز بخاصيتين تظهران في درجات حرارة معينة. الخاصية الأولى كهربائية تتمثل في إنعدام المقاومة الكهربائية والثانية مغناطيسية تتمثل في ظاهرة الطفو. كما تلعب البنية البلورية للمواد فائقة الناقلية دورا كبيرا في هذه الظاهرة. سنحاول في هذا الفصل أن نعطي مفهوم لهذه الظاهرة و تفسيرها النظري.

I-1 تعريف النواقل الفائقة:

هي المواد التي تتميز عن غيرها من المواد الأخرى بأنها ناقلة للتيار الكهربائي دون مقاومة مع عدم ضياع للطاقة، وذلك عند درجات الحرارة المنخفضة جدا، ويظهر ذلك إبتداءا من درجة حرارة تسمى بالحرجة (T_c)وهي واحدة من أحد الظواهر التي يمكن ملاحظتها عيانيا، كما تتميز هذه المواد بطرد المجال المغناطيسي الخارجي بواسطة مجالها المغناطيسي الذاتي المعاكس له[1].

I -1- 1 ظاهرة الناقلية الفائقة :

I-1-1-1 تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة:

يمكن تفسير هذه الظاهرة بإنخفاض مقاومة المعادن عند انخفاض درجة الحرارة بشكل مفاجئ دون حدوث انقطاع في الخواص الكهربائية، فمن المعروف أن مصدر هذه المقاومة في المعادن هو تصادم الإلكترونات الحرة سواءًا مع الشبكة البلورية أو عيوب الشبكة مما يؤدي إلى تغير إتجاه إندفاع الإلكترون بعد كل تصادم، فالسلوك الكهربائي للمواد فائقة الناقلية (عدم مقاومة للتيار) والمغناطيسي (رفض المجال المغناطيسي)جعل منها مواد ذات تطبيقات غير محدودة، فمن المعلوم أن مقاومة التيار في جميع المواد العادية هي السبب في ضياع وفقد الكثير من الطاقة، ومن جهة ثانية فالمجال المغناطيسي يتغلغل في جميع هذه المواد العادية دون استثناء أما في حالة المواد فائقة الناقلية وفي ظروف معينة لا يمكنه اختراقها[2].

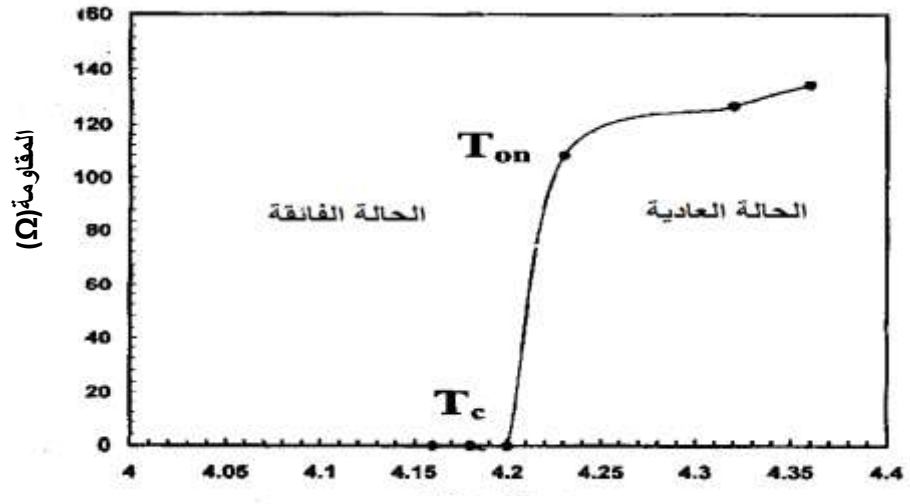
I-1-1-2 خصائص النواقل الفائقة:

للمواد ذات الناقلية الفائقة خاصيتان تميزها عن باقي المواد الأخرى وهي كالتالي:

I-1-1-2-1المقاومة المعدومة:

قام العالم أونيس بتجربة على الزئبق النقي لقياس مقاومته الكهربائية عند تبريد العينة إلى غاية درجة حرارة الهليوم السائل 4K ، فوجد أن هذه المقاومة تؤول إلى الصفر تقريبا وبشكل مفاجئ كما يبينه الشكل (I-1)، حيث يظهر هذا الأخير أن قيمة المقاومة الكهربائية تنهار ابتداء من درجة حرارة معينة والتي تعرف بدرجة حرارة بداية التحول(T_{on}) إلى الحالة فائقة الناقلية وهي تقارب درجة الحرارة الحرجة (T_c)الموافقة للتحول الكلي للمادة إلى الحالة فائقة الناقلية، كما يعرف الفرق بين درجتي الحرارة (T_{on})و(T_c) بعرض الإنتقال.

سلوك المقاومة الكهربائية في المنطقة المتواجدة قبل درجة الحرارة (T_c) هو سلوك أي ناقل عادي لذلك تسمى هذه الحالة بالحالة العادية لأن المادة تسلك سلوك النواقل أين تزداد المقاومة مع زيادة درجة الحرارة بينما يعرف سلوك المادة عند درجة حرارة أقل من أو تساوي(T_c) بالحالة الفائقة وفيها تقارب المقاومة الكهربائية للمادة القيمة المعدومة وهي خاصية فيزيائية مميّزة للمادة الفائقة[3].



(الشكل I-1): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للزئبق [3].

I-1-1-2-2 ظاهرة الطفو(فعل مايسنر):

من أهم مميزات النواقل الفائقة قدرتها على طرد المجالات المغناطيسية من داخلها، ويفسر ذلك بأنه عندما يتعرض ناقل ما إلى مجال مغناطيسي خارجي فإنه يحاول التخلّص من ذلك المجال بإستحداث تيارات كهربائية تلف حول سطحه تسمى بالتيارات السطحية، ومن المعلوم ان التيار الكهربائي ينشئ مجالا مغناطيسيا و في حالة الناقل يكون بالضبط بعكس إتجاه المجال الخارجي، إن التيارات المضادة للنواقل الفائقة لديها القدرة على الإستجابة التامة لشدة التيار الخارجي، فتزيد بزيادته وتقل بنقصانه بحيث تنشأ مجالات تتساوى معه في القيمة وتعاكسه في الإتجاه حسب المعادلة الأتية [4]:

$$M = -H \qquad (1\text{-I})$$

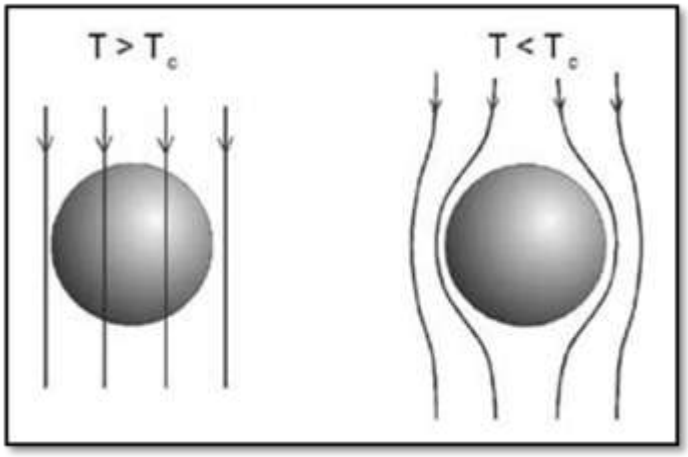
M : التمغنط (المجال المغناطيسي المضاد).

H : المجال الخارجي.

ويتبين من الإشارة السالبة أن التمغنط مساوي تماماً للمجال الخارجي ولكنه مضاد له في الاتجاه، فإذا كان الناقل الفائق يتعرض لمجال مغناطيسي قبل تبريده فإنه بمجرد التبريد تحت درجة التحول سوف يتم طرد المجال المغناطيسي من داخله ويظهر ذلك جليا بطفو الناقل فوق مصدر المجال المغناطيسي، وتعرف هذه الظاهرة "بظاهرة مايسنر" أو "ظاهرة الطفو"[4].

يوضح الشكل (I-2) أحد تجارب تحقيق ظاهرة الطفو للناقل الفائق، ويتبعه الشكل (I-3) الذي يبين فعل مايسنر في مجال فائق الناقلية .

شكل (I-2) : مغناطيس يطفو فوق جسم فائق الناقلية[4].



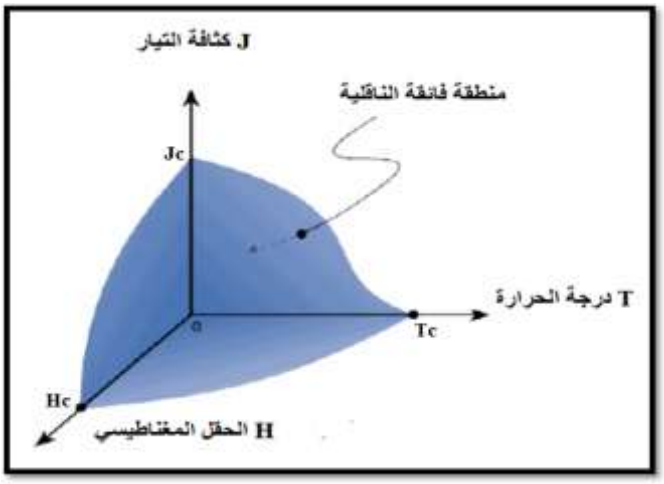
الشكل(I-3): فعل ما يسنر في المجال فائق الناقلية[5].

I-1-1-2-3 السطح الحرج :

يمكن للناقل الفائق أن يفقد تأثير مايسنر في الحالات التالية:

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

هذه المعايير الثلاثة (T_c) ،(H_c) و (J_c)تمكّن من تحديد المجال فائق الناقلية والذي يعود بعده إلى الحالة العادية كما هو مبين في الشكل (I-4) [6].



الشكل (I-4): حدود الحالة فائقة الناقلية [7].

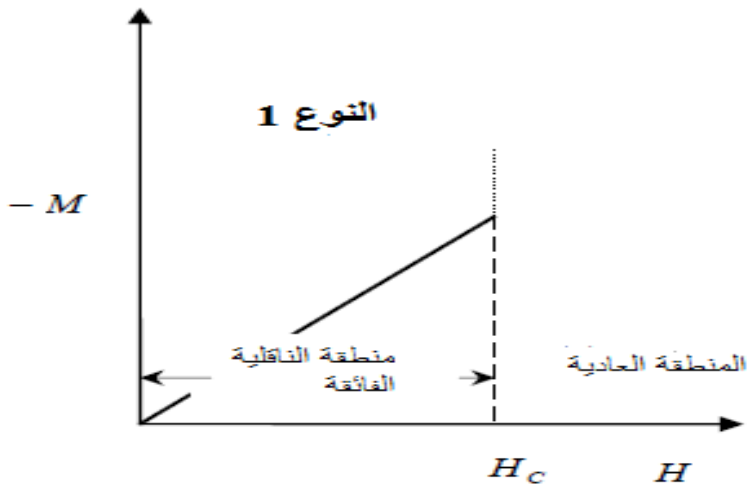
I-2أنواع النواقل الفائقة:

للنواقل الفائقة نوعين هما :

I-2-1 النواقل الفائقة من النوع الأول:

يشمل النوع الأول من المواد الفائقة معظم النواقل المعروفة(كالحديد مثلا)، وفيها يرفض الناقل المجال المغناطيسي الخارجي تماما حتى الوصول إلى قيمة معينة تسمى بالمجال المغناطيسي الحرج H_c، وبعد هذا المجال يتم إلغاء خاصية الطفو تماما أي أن التمغنط ينعدم بصورة فجائية، ويدخل المجال المغناطيسي الخارجي إلى داخل الناقل. هذا الاخير لا يعود بعدها إلى النقل الفائق مرة أخرى إلا بعد تسخينه فوق درجة تحوله ثم تبريده ثانية. هذا النوع من المواد غير ملائم لكثير من التطبيقات التي تحتاج إلى تيارات عالية، إذ أن تلك التيارات سوف تعود على الناقل بالسلب وتهدم خاصية الناقلية الفائقة[8].

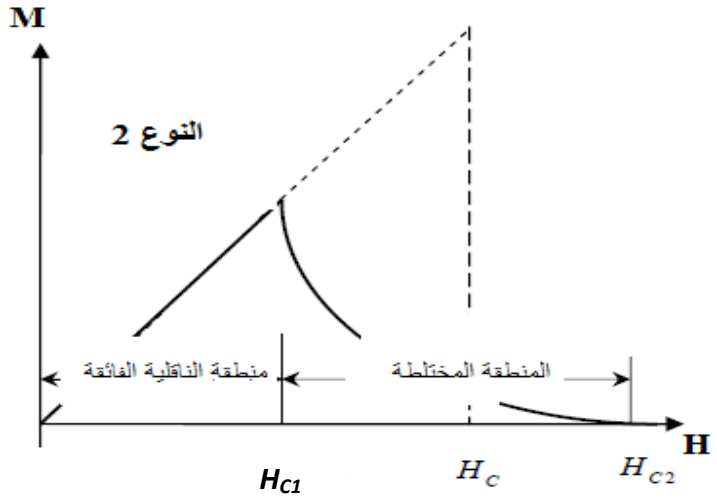
ويبين الشكل (I-5) تغيرات المغنطة M بدلالة المجال المغناطيسي H المطبق.



الشكل (I-5):منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول[9].

I-2-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني:

يختلف هذا النوع من النواقل تماما عن النوع الأول حيث يملك مجالين مغناطيسيين حرجين H_{c1} و H_{c2} كما يوضحه المنحنى في الشكل(I-6)، فعند وصول المجال الخارجي إلى المجال الحرج الأول H_{c1} يقل التمغنط من حيث المقدار عن المجال المغناطيسي الخارجي، غير أنه لا يصل الى الصفر تماما إلا بعد زيادة المجال الخارجي بصورة كبيرة ووصوله إلى H_{c2}، وبذلك فإن الناقلية الفائقة لا تفقد كليا وإنما يتحول جزء من الناقل إلى ناقل عادي، إن ذلك الجزء المتحول يظهر موزعاً بصورة دوامات منتظمة على طول وعرض الناقل بحيث يمر خط مغناطيسي واحد فقط من خلال كل دوامة [8].



الشكل (I-6): منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني[9].

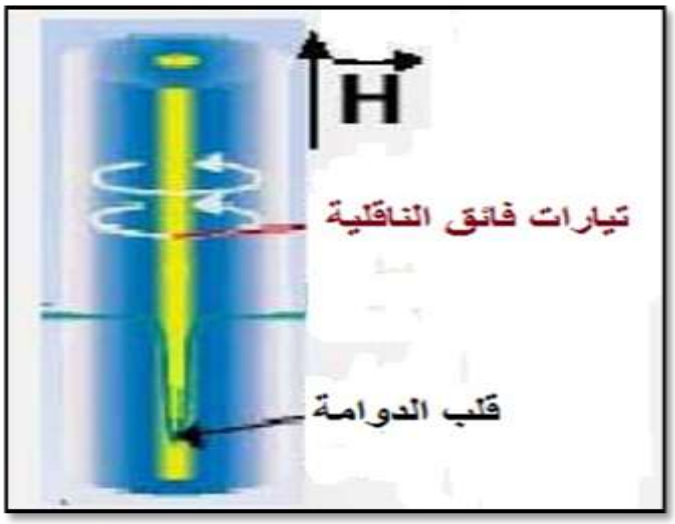
يطلق على الحالة الموجودة بين الحالة فائقة الناقلية والعادية بالحالة المختلطة، هذه الأخيرة تتميز بوجود مناطق يخترق من خلالها المجال المغناطيسي الخارجي للمادة وتسمى بالدوامات[8] .

I-2-2-1 بنية الدوامات :

النواقل الفائقة من النوع الثاني هي المواد الأكثر دراسة سوآء في مجال الفيزياء الأساسية أو التطبيقية وذلك راجع إلى خصائص حالتها المختلطة التي تنتج عوامل حرجة ذات قيم عالية (T_c ، H_c ، J_c).

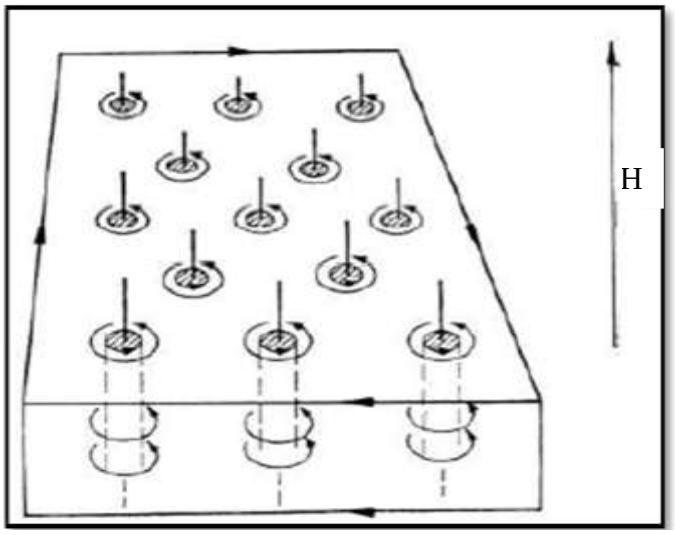
بيّن الفيزيائي أبريكسوف بطريقة تحليلية أن المجال المغناطيسي يخترق الناقل من النوع الثاني بشكل دوراني نانوي، يحتوي كل منها على نفس كمية التدفق المغناطيسي، حيث تسمى كل منها بالدوامة الموضحة في الشكل (I-7).

تتكون الدوامة من القلب نصف قطره $\zeta(T)$ والذي يشبه أسطوانة، وحوله تحوم تيارات فائقة وفق اسطوانة ثانية قطرها λ [10 – 12] .



الشكل (I-7):رسم توضيحي لبنية الدوامة[13].

وتتوزع هذه الدوامات كما هو موضح في الشكل(I-8)التالي:



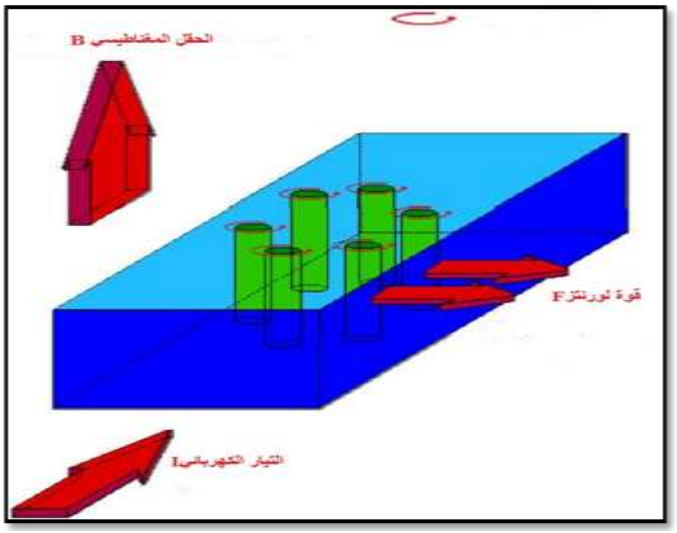
الشكل (I-8): يمثل توزع الدوامات في الحالة المختلطة [13].

هذه الدوامات الطبيعية تتناسب طرديا مع المجال المغناطيسي الخارجي وتستمر في الزيادة حتى يصبح المجال على الناقل بكامله فيحوله إلى ناقل عادي عند H_{c2}، حيث يكون هذا المجال كبير جداً مقارنة بالمجال الحرج للنوع الأول. إن جميع الخواص المميزة للنواقل الفائقة تظل موجودة أثناء الحالة المختلطة وإن تلك الحالة تستمر حتى الحصول على مجالات عالية جداً، وبالمقابل نجد أن الدوامات تبدأ في الحركة عندما يمر تيار بقربها بسبب قوة لورنتز محدثة ضياعاً في الطاقة، ولذلك نلجأ إلى تثبيت هذه الدوامات.

I-2-2-2 أثار تثبيت الدوامات:

يعرّف التيار الحرج I_c على أنه التيار الذي تنتجه قوة لورنتز، ولتحريك الدوامة من الضروري أن تكون هذه القوة أكبر من قوى تثبيت الدوامات، إذا كانت قوة لورنتز تفوق عطالة الدوامة فإن هذه الأخيرة ستبدأ في التحرك كما يبينه الشكل (I-9)، والذي يترتب عنه تدهور في النقل الفائق، ولتجنب هذا الأمر يجب العمل على تثبيت هذه الدوامات. لكون معظم المواد غير مثالية أي تحتوي على عيوب (الشوائب،عدم تجانس..)، فيمكن أن تستخدم هذه الأخيرة كمراكز تثبيت للدوامات وتكون أكثر فاعلية عندما تكون ابعاد هذه

العيوب بنفس رتبة أبعاد الدوامة. وبما أن شكل شبكة توزيع الدوامات هو مثلثي فإنه يكفي تثبيت البعض منها حتى تثبت كلها.



الشكل (I-9): يمثل حركة الدوامات في النواقل الفائقة [13].

I-3 أهم نظريات الناقلية الفائقة:

I-3-1نظرية الإخوة لندن :

إفترض الإخوة لندن أن كثافة التيار يتناسب مع الكمون $\vec{A}$ للمجال المغناطيسي المحلي بالعلاقة [14]:

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_\circ \lambda_L^2}\vec{A} \qquad (2\text{-I})$$

هذه العلاقة تؤدي إلى أول معادلة للندن:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{J} = -\frac{1}{\mu_\circ \lambda_L^2}\vec{B} \qquad (3\text{-I})$$

هذه الأخيرة تعني أنه في وجود مجال مغناطيسي فإنه ستتشكل حلقات للتيار في الناقل الفائق لتعاكسه.

و باستخدامهما لمعادلات ماكسويل وجدا المعادلة التي تعبر عن تأثير مايسنر كالتالي:

$$\nabla^2\vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} \qquad (4\text{-I})$$

حل هذه المعادلة يبين أن المجال المغناطيسي لن يخترق الناقل الفائق إلا في حدود المسافة λ_Lوالمعروفة بعمق الاختراق للندو ، الذي يتعلق بدوره بكثافة الإلكترونات فائقة الناقلية(n_s) ، كما تبينه العلاقة:

$$\lambda_L(\mathrm{T}.H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_\circ n_s(\mathrm{T}.H)q^2}} \qquad (5\text{-I})$$

I-3-2 نظرية غانزبورغ- لندو:

في سنة 1950 ركز كل من غانزبورغ ولندو في دراستهما على الخصائص المغناطيسية للنواقل الفائقة حيث توصلا إلى تعريف دالة موجية $\psi(r)$ ، خاصيتها هي أن مربعها $\psi^2(r)$ يمثل كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (إلكترونات أزواج كوبر).

تم في هذه الدراسة تعريف المقدار K والذي يسمى بمعامل غانزبورغ ـ لندو والذي يمكّن من التفريق بين النواقل الفائقة من النوع الأول والنوع الثاني بحيث يعطى بالعلاقة[15]:

$$K = \frac{\lambda_L}{\xi} \qquad (6\text{-I})$$

حيث λ_L: عمق الإختراق للندو.

ξ :مسافة التوافق.

I-3-2-1 الأبعاد المميزة في النواقل الفائقة:

تتميز النواقل الفائقة ببعدين وهما:

- **مسافة التوافق:**

وتعرف على أنها المسافة الفاصلة بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية عندما يكون الناقل في الحالة المختلطة الشكل(I-10)، وكما تمثل أيضا أقصى مسافة تفصل بين إلكترونات زوج كوبر وتعطى بالعلاقة[16]:

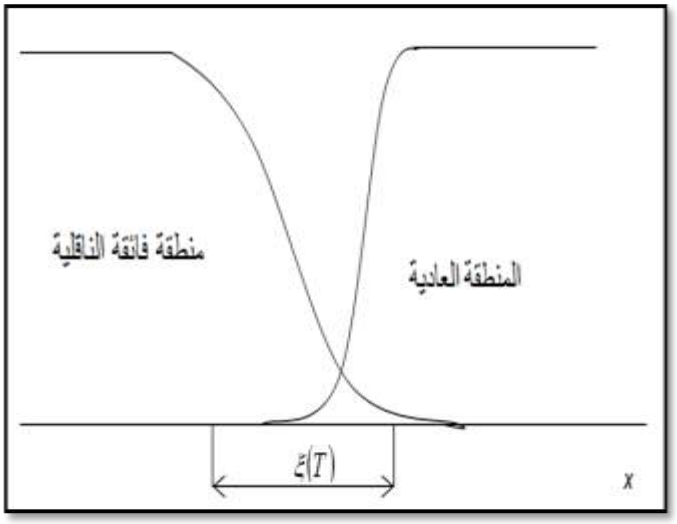
$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi|\Delta|} \qquad (7\text{-I})$$

أين يمثل: v_F: سرعة فيرمي.

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

وتتغير هذه المسافة بدلالة درجة الحرارة بعلاقة غانزبورغ ولندو وتكتب كالتالي [16]:

$$\xi(T) = \xi_{GL} = 0.74[1-\frac{T}{T_c}]^{-1/2} \qquad (8\text{-I})$$



الشكل (I-10) : مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية[17].

- **عمق الإختراق:**

عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي، فإن قيمته ستتناقص خلال إختراقه للناقل الفائق إبتداءًا من سطح هذا الأخير إلى أن ينعدم بعد مسافة معينة داخله، هذه المسافة تعرف بعمق الإختراق ويرمز لها

بالرمز λ_L، وفي هذه الطبقة ستنشأ التيارات السطحية التي تكوّن الحقل المضاد، و يعطى عمق الإختراق بالعلاقة [18]:

$$\lambda_L = \frac{c}{e}\left(\frac{m}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9\text{-I})$$

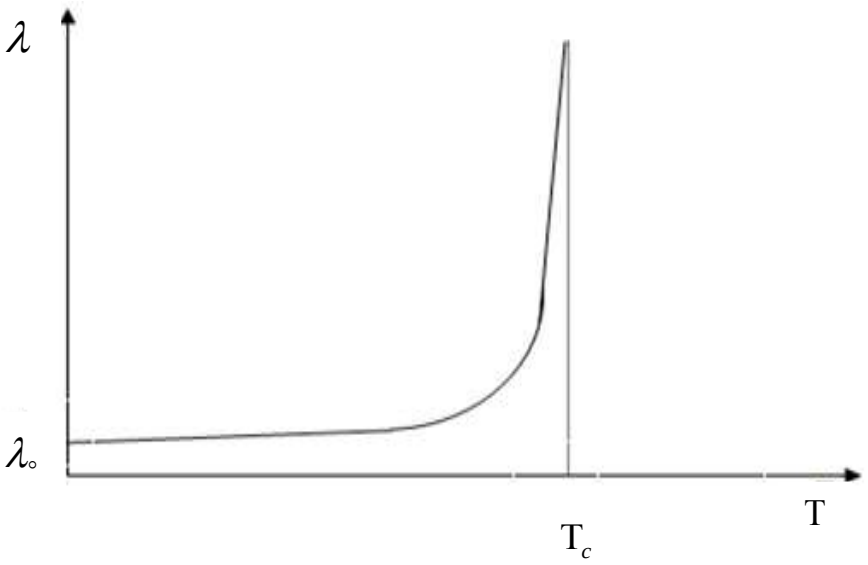
n : تركيز حاملات الشحنة (كثافة الإلكترونات) وهي تتغير بدلالة درجة الحرارة بالعلاقة:

$$n = n_0\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \qquad (10\text{-I})$$

حيث يرتبط عمق الإختراق بدرجة الحرارة بعلاقة لندو:

$$\lambda_L = \lambda_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2} \qquad (11\text{-I})$$

يمكن تمثيل هذه العلاقة في الشكل (I-11).



الشكل (I-11): منحنى يوضح تغيرات_ λ بدلالة T [41].

I-3-3 نظرية BCS :

هي نظرية أكتشفت من طرف العلماء الثلاثة " Bardeen" و"Cooper" و "Schrieffer" فاختصرت بهذا الإسم BCS ، وهي أول نظرية ميكروسكوبية للناقلية الفائقة. فالمبدأ الأساسي لهذه النظرية يقوم على التفاعل الضعيف بين الفونون (إهتزاز الشبكة البلورية) والإلكترون، والذي تعتمد عليه نظرية تكوين أزواج كوبر الإلكترونية نسبة إلى العالم كوبر، ولقد أشارت نظريته إلى أن هناك قوى ترابط تنشأ بين الإلكترونات في المواد فائقة الناقلية بخلاف ما تمليه النظرية الكلاسيكية من وجود قوى التنافر الكولومي بين الإلكترونات سالبة الشحنة ، بحيث يحدث تجاذب بين الإلكترون ونظيره لتكوين ما يسمى بأزواج كوبر[25].

هذه العملية تحدث نتيجة تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية والتي تعمل على جعل احد الإلكترونات كما لو كان محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة، بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما مكونين أزواج كوبر كما يوضح الشكل(I-12) [19].

إن زوج من الإلكترونات يعتبر بوزونا ذو السبين الصحيح، وعليه فإنه يخضع لقواعد إحصاء بوز-أنشتاين، وجودها في هذه الحالة يمكنها من الحركة في البلورة دون إحتكاك.

إن وضع الأزواج الإلكترونية يجعل الشبكة لا تؤثر في حركتها على الإطلاق وبالتالي فهي تتحرك دون مقاومة، إذا فهي السبب وراء حصول ظاهرة الناقلية الفائقة بمجرد التبريد إلى درجة حرارة معينة فتنقسم الإلكترونات الى جزء عادي وجزء فائق، وبالتالي تتكون فجوة في طاقة الناقل بين الحالات التي تحتوي على الأزواج الإلكترونية و الإلكترونات العادية، كما تعد هذه الفجوة E_g ميزة خاصة بالنواقل الفائقة.

كما تتكون فجوة في الطاقة بين الحالات المملوءة تماما بالإلكترونات وبين الحالات الفارغة ، وتتنبأ نظرية "BCS" بعلاقة تربط بين طاقة الفجوة E_g وبين درجة التحول للناقل عند الصفر المطلق وهي [8]:

$$E_g = 3.53 K_B T_c \qquad (12\text{-I})$$

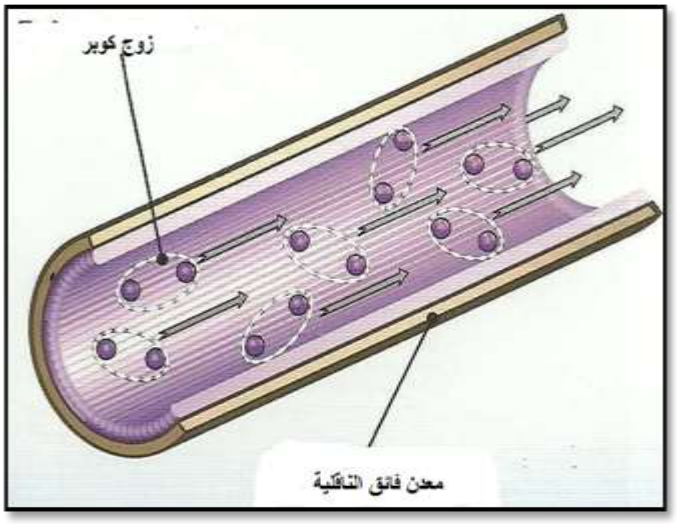
حيث K_B : ثابت بولتزمان.

وتعد هذه العلاقة من أهم ما تتحدث عليه هذه النظرية التي تنص على أن طاقة الفجوة مرتبطة مباشرة بالدرجة الحرجة، كما يوجد علاقة أخرى تبين قيمة المجال المغناطيسي الحرج للنواقل الفائقة والتي تكتب كالتالي[8]:

$$H_c(T) = H_c(0)\left[1-\alpha.\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \qquad (13\text{-I})$$

حيث α: ثابت

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



(الشكل I-12): رسم توضيحي لأزواج كوبر الإلكترونية[20].

I-4: مركبات النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O:

إن إكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة العالية لأكاسيد النحاس فتح طريقا جديدا للبحث في كيمياء الحالة الصلبة، حيث أكتشفت عائلة جديدة من المركبات الفائقة الناقلية تملك درجات حرارة حرجة عالية تحوي أساسا عنصر البسموث (Bi).

يتميز هذا النظام بالصيغة الكيميائية التالية [21]:

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

أين n = 1، 2 أو3 ويوافق الأطوار Bi-2201، Bi-2212 ،Bi-2223 ذات درجات الحرارة الحرجة 23K، 85K و 110K على الترتيب و d: قيمة الحيود عن الستوكيومترية.

هذه المركبات التي تنتمي للنظام Bi-Sr-Ca-Cu-O، تشمل طورين لهما أهمية كبيرة وهما [22]:

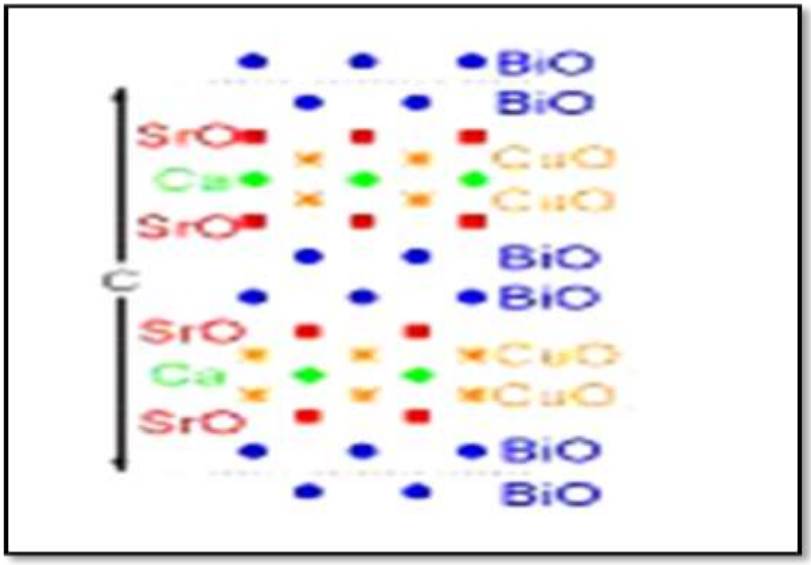
- الطور $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ذو درجة حرارة حرجة $T_c = 110K$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2223.
- الطور $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ذو درجة حرارة حرجة $T_c = 85K$ الذي يرمز له بالرمز Bi-2212.

بنية هذه الأطوار تختلف حسب عدد المستويات CuO_2 الموجود في الخلية الأساسية لكل طور، حيث تحتوي هذه البنية على n من مستويات CuO_2، و تتناقص المسافة بين السلاسل Cu-O مع زيادة عدد هذه المستويات.

المستوياتCuO_2 هي المسؤولة عن الناقلية الفائقة، وتلعب السلاسل Cu-O دور خزان الشحنات التي تزوّد هذه الاكاسيد بالحاملات الفائقة [23].

I-4-1 البنية البلورية للطور Bi-2212:

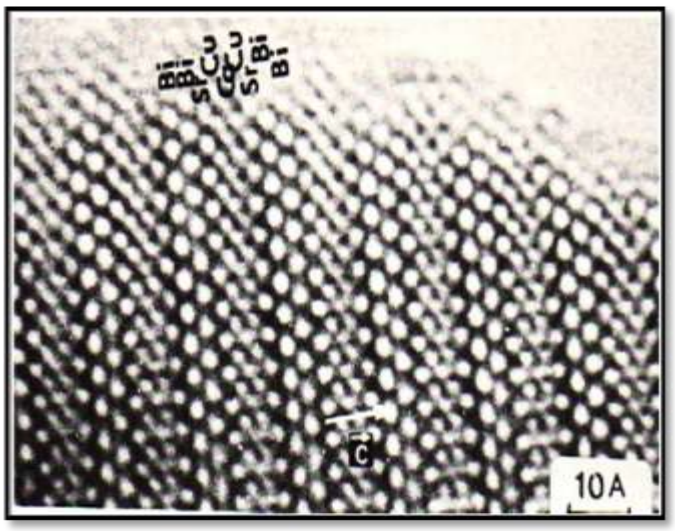
تكون المستويات CuO_2 في الطور Bi-2212 مفصولة بمستويات مكوّنة من ذرات الكالسيوم (Ca) التي لا تحتوي على الأوكسجين (O)، كما تكون المستويات CuO_2 ومستويات (Ca) محصورة بين المستويات SrO والمحصورة بدورها بين المستويات BiO كما يبينه الشكل (I-13)[24] .



الشكل(I-13) : صورة توضيحية لتموضع ذرات الطور Bi-2212 [24].

تحديد بنية هذه المركبات صعب جدا نظرا لصعوبة تفادي تواجد الأطوار الثلاثة في نفس العينة بعد عمليات التحضير عموما، لذلك فإن ظروف التحضير تلعب دورا هاما في الحصول على عينات تحوي طور واحد، وعليه فإنه يستعان بعدة تقنيات إضافية لتحديد بنيتها وهي MEB ، MET ، HREM [24 ،26 ،27].

يظهر الشكل (I-14)البنية الداخلية للطورBi-2212 المتحصل عليها بإستعمال المجهر الإلكتروني عالي الدقة HREM. هذا الأخير يبين تموضع التراص الطبقي Sr -Cu-Ca-Cu- Sr بين السلاسل المكونة من ذرات البيسموث (Bi)[28،29].



الشكل(1-14): يوضح صورة Bi-2212 المتحصل عليها باستعمال

المجهر الإلكترونيHREM [28] .

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

نبين في الجدول(I-1) والجدول (I - 2) بعض الخصائص البلورية لكل طور من أطوار العائلة المكوّنة للنظام Bi-Sr-Ca-Cu-O [30].

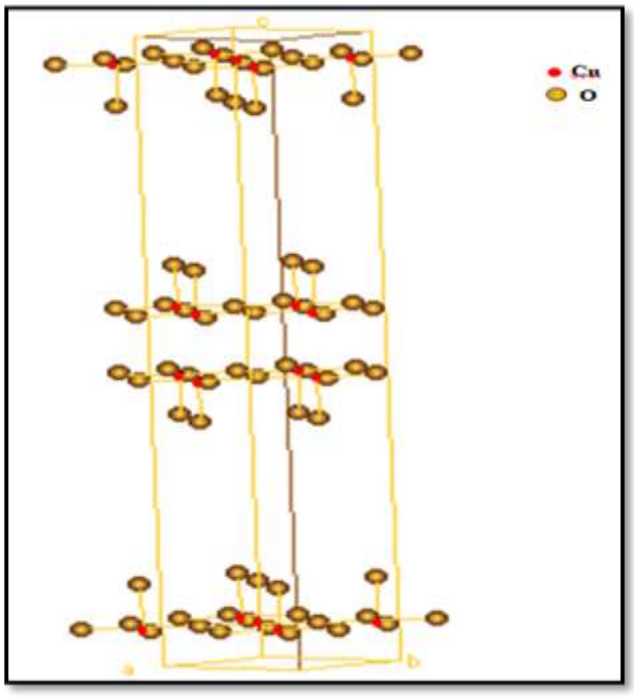
الجدول (I-1): بعض البيانات للبلورات من المراحل داخل نظام Bi-Sr-Ca-Cu-O [30].

الطور	البنية	$T_c(K)$
2201	Amaa : a= 5.362 A° , b= 5.374 A° , c= 24.622A°	23
2212	A2aa : a= 5.409 A° , b= 5.420 A° , c=30.93 A°	85
2223	A2aa : a~5.39 A° , b~5.40 A°, c~ 37.00 A°	110

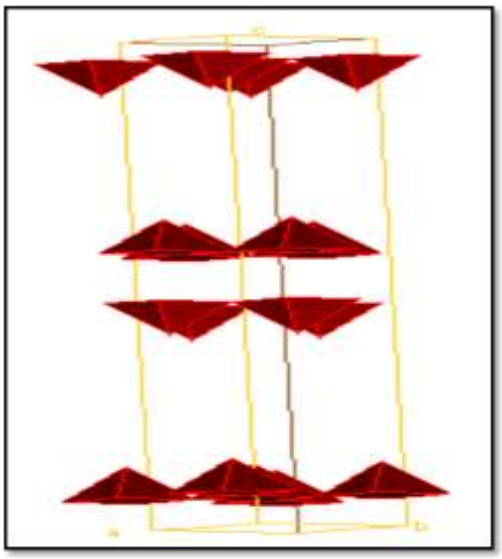
الجدول(I-2): إحداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور Bi-2212 [31] .

الذرات	X	Y	Z
Bi	0.000	0.239	0.4454
Ca	0.000	0.750	0.2500
Sr	0.000	0.737	0.3586
Cu	0.000	0.264	0.3041
O	0.250	-0.011	0.3109
O	0.250	0.496	0.2905
O	0.000	0.269	0.3772
O	0.378	0.359	0.4397

يتكون محيط ذرات النحاس (Cu) من ذرات الأوكسجين (O) كما يبين الشكل (I-15)، وبذلك ستكوّن خماسيات الوجوه حيث يتواجد النحاس في مركز الوجه القاعدي، وتكوَن ذرات الأوكسجين رؤوس خماسي الوجوه الشكل (I-16). تتصل خماسيات الوجوه مع بعضها البعض بالرؤوس (ذرات الأوكسجين)، وبذلك ستكون سلاسل متوازية إذا اسقطناها على المستوي (001) [31].

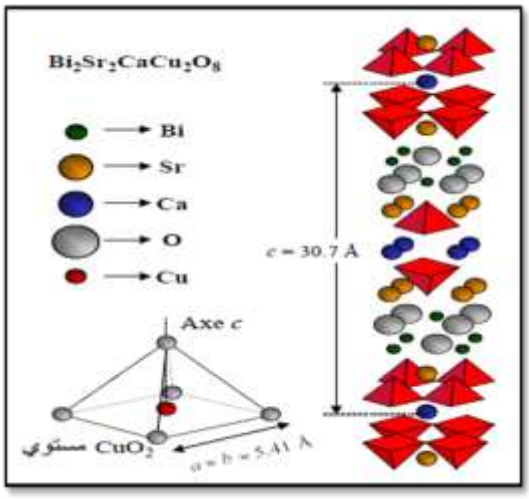


الشكل(I-15): صورة توضيحية لتموضع ذرات النحاس والأوكسجين داخل الخلية الأساسية للطور Bi-2212.



الشكل (I-16): صورة توضيحية لخماسيات الوجوه المشكلة من ذرات النحاس والأوكسجين داخل الخلية الاساسية للطور Bi-2212.

تلخص بنية الطور Bi-2212 في الشكل (I-17).

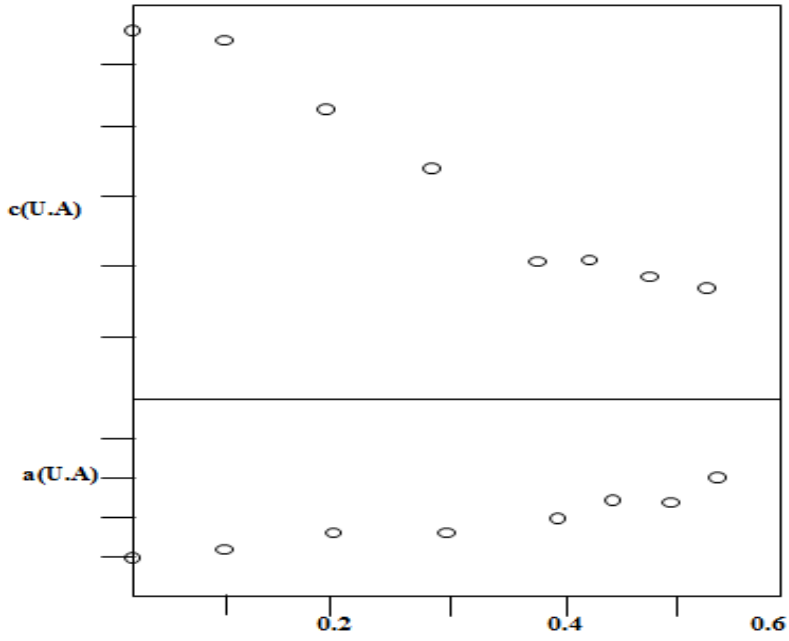


الشكل (I-17):يوضح البنية البلورية Bi-2212 لذرة النحاس[37]

I-4-2 أثر التطعيم على البنية البلورية :

للتطعيم تأثير كبير على الخصائص المغناطيسية للنواقل الفائقة وكذلك على البنية البلورية لها فقد بينت الأبحاث أن التطعيم بالترابيات النادرة في مركبات $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}RE_xCu_2O_{8+\delta}$ ، تؤثر بشكل واضح على الخواص الفيزيائية والبنيوية وخاصة على درجة الحرارة الحرجة التي تنخفض بزيادة تركيز العنصر المطعم[32].

الأثر الثاني لهذا التطعيم يظهر في تغيير ثوابت الشبكة البلورية مع زيادة تركيز العنصر المطعم، ومن أحد الأمثلة على ذلك التطعيم بعنصر Pr الذي يسبب إرتفاعا طفيفا في ثابت الشبكة a و انخفاضا في قيمة ثابت الشبكة c والشكل (I-18) يوضح ذلك، وقد رجّح بعض الباحثين تقلص الثابت c إلى صغر نصف قطر Pr [33، 34].



الشكل (1-18): يوضح تغير ثوابت الشبكة a وc بزيادة تركيزPr في المركب

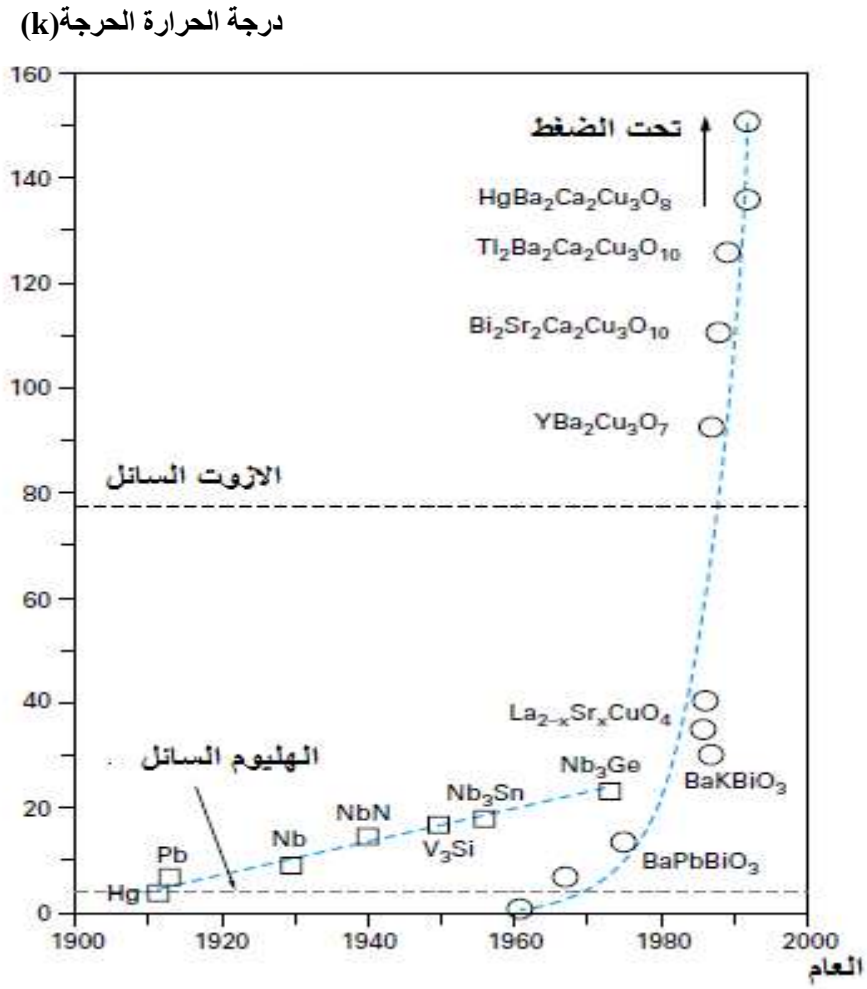
$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$. [33]

يمكن أيضا للتطعيم أن يعمل على تحقيق إستقرار طور من أطوار مركبات البيسموث مثل: تطعيم الطور Bi-2212 بالرصاص Pb في مواضع Bi والذي يؤدي إلى الحصول على الطور Bi-2223 المستقر من أجل كميات لا تتجاوز **%** 20 [35].

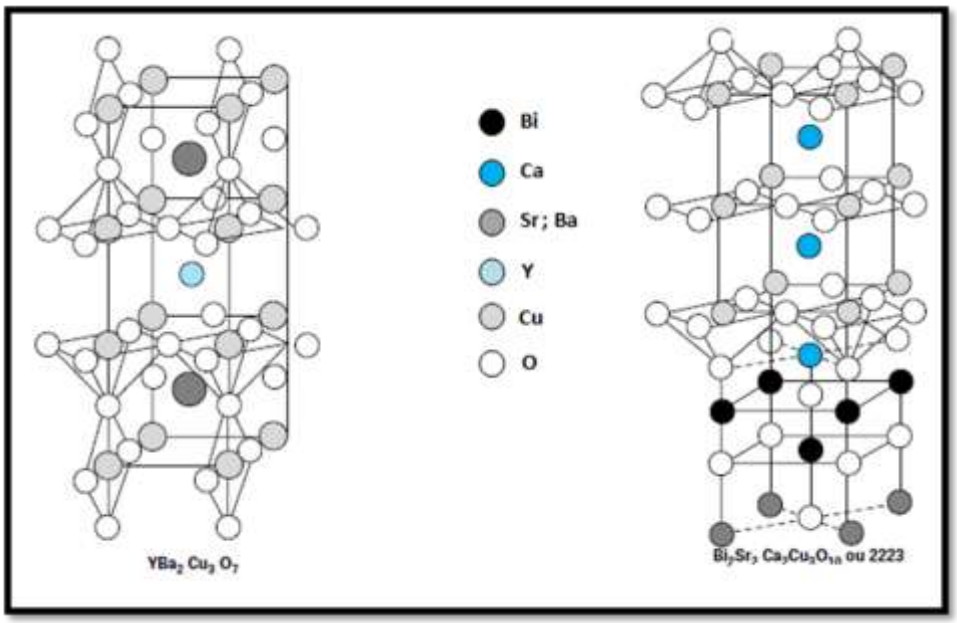
I-5 النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية(HTCS) :

إلى غاية سنة 1986 لم تدرس الناقلية الفائقة إلا في المركبات المعدنية التي لا تتعدى درجة حرارتها الحرجة القيمة 23.3K ، وقد عرف مجال الناقلية الفائقة قفزة نوعية بعد إكتشاف الباحثين برنودز وميلر للمركب $YBa_2Cu_3O_7$ الذي وصلت درجة حرارته الحرجة إلى 92K، ثم إكتشاف مركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ والتي وصلت درجة حرارتها الحرجة إلى 110K من أجل n=3 وهو ما يعرف بالطور Bi-2223 الشكل (I- 19).

كل هذه المركبات تشترك في وجود عنصر النحاس لذلك أطلق عليها النحاسيات فائقة الناقلية كما هو مبين في الشكل (I-20)، وتواصلت الأبحاث بعدها بهدف إكتشاف مركبات أخرى تملك درجات حرجة أعلى وقد توصّل بعض الباحثين في الوقت الراهن إلى أمل تحقيق الناقلية الفائقة في درجة الحرارة العادية بعد إكتشاف إمكانية إمتلاك هذه الخاصية في مساحيق الغرافيت المميّهة، والتي أظهرت خاصية الناقلية الفائقة لمدة قصيرة جدا (10^{-13} s) وذلك بإخضاعه لذبذبات في مجال تحت الحمراء[36، 38 – 40، 55].



الشكل (I-19): التطور الزمني لدرجة الحرارة الحرجة للمواد الفائقة [40] .



الشكل (I-20): البنية البلورية لأبرز النحاسيات [40].

نبين ايضا في الجدول (I-3) التالي النظام البلوري لأهم النحاسيات فائقة الناقلية .

الجدول (I-3): الأنظمة البلورية لأهم النحاسيات فائقة الناقلية[39].

المركب	النظام البلوري وثوابت الشبكة(A°)	الدرجة الحرجة T_c (k)
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$; x=0.15	**رباعي**: a=3.78 ; c=13.23	38
$YBa_2Cu_3O_7$	**معيني قائم** a=3.8185 ; b=3.8856 ;c=11.6804	92
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$	**رباعي**	
(Bi-2201)	a=3.828 ;c=24.63	23
(Bi-2212)	a=3.830 ;c=30.76	85
(Bi-2223)	a=3.830 ;c=37.13	110
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$	**رباعي**	
(Hg-1201)	a=3.871 ;c=9.497	98
(Hg-1212)	a=3.853 ;c=12.637	126
(Hg-1223)	a=3.850 ;c=15.783	135

I-5-1 تطبيقات النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية:

تتعدد تطبيقات هذه النواقل الفائقة حسب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية وهي كمايلي:

I-5-1-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية:

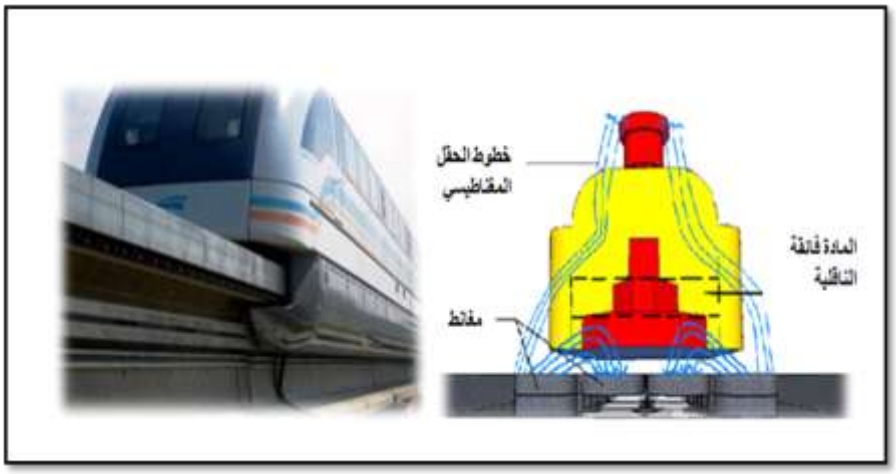
تعتبر المقاومة المعدومة للنواقل الفائقة أحد أهم العوامل لاقتصاد الطاقة وعدم ضياعها ولذلك فإن أهم التطبيقات التي تستغل هذه الخاصية هي:

- صناعة أسلاك وخطوط يمكنها ان تنقل تيارات عالية دون ضياع في الطاقة.
- صناعة الدارات المدمجة التي لا تضيع الطاقة عن طريق مفعول جول .

I-1-5-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية:

النواقل الفائقة يمكنها ان تولد مجالات مغناطيسية عالية لذلك تستعمل:

- كوشائع فائقة الناقلية في مجال التصوير الإشعاعي كالتصوير بالرنين المغناطيسي (IRM)، والرنين المغناطيسي النووي (RMN).
- كمولدات للمجال المغناطيسي الكبير الذي يستعمل في المسرعات النووية (السايكلترون).
- في القطارات الحديثة والتي يطلق عليها إسم MAGLEV ، التي تتحرك دون احتكاك مع السكة الحديدية والتي تصل سرعتها لأكثر من 500 كلم في الساعة حيث تعتمد على خاصية طرد المجال المغناطيسي للنواقل الفائقة كما يبينه الشكل (I-21)[41] .



الشكل (I-21): مبدأ قطارات MAGLEV [41].

الفصل الثاني

طرق تحضير و تشخيص العينات

يتطلب تحضير مركبات فائقة الناقلية عدة طرق، وسنحاول في هذا الفصل عرض أهم الطرق المستعملة في تحضير عينات المركب المدروس بما فيها الطريقة التي حضرت بها العينات المدروسة والتي تمت في وقت سابق بمخبر الأغشية الرقيقة والسطوح البينية **(LCMI)** بوحدة بحث الفيزياء وتطبيقاتها الكائنة بجامعة منتوري بقسنطينة، كما سنتطرق أيضا لتقنيات التحليل التي أستعملت في تشخيص العينات المحضرة و الشروط التجريبية لكل منها.

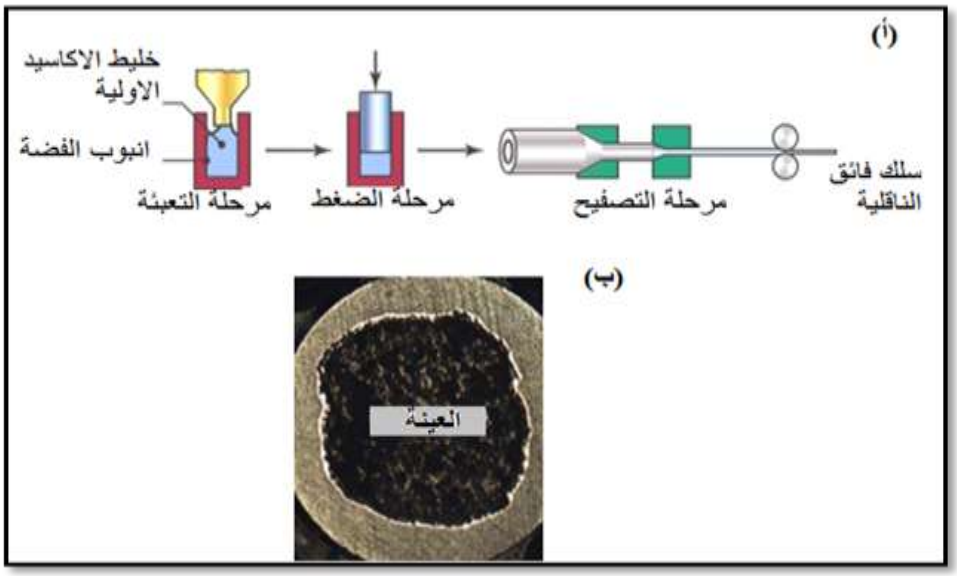
II-1 طرق تحضير مركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O:

يتم تحضير المواد فائقة الناقلية لمركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O بواسطة العديد من الطرق أهمها[34].

- طريقة مسحوق الأكسيد داخل أنبوب (OPIT).
- طريقة النمو بالإنصهار الجزئي.
- طريقة محلول - هلام (Sol-Gel).
- طريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

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

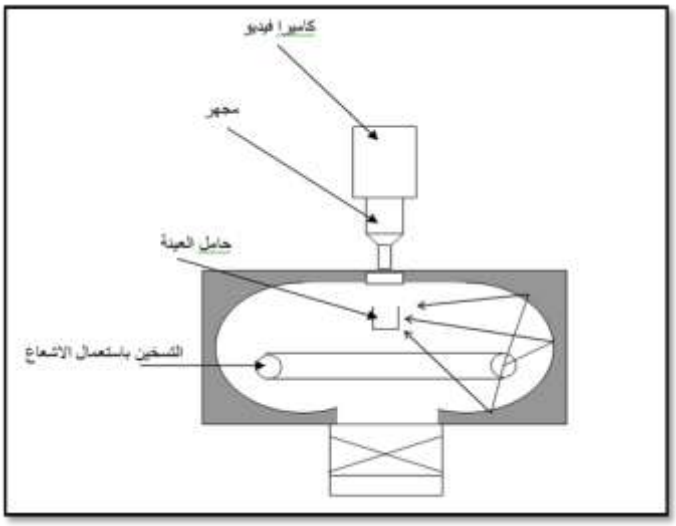
يتم خلالها تعبئة أنبوب من الفضة (Ag) بواسطة خليط من المساحيق الأولية لأكاسيد العناصر المكونة لمركب العينة، ثم تتبع بثلاثة مراحل أخرى وهي المعالجة الحرارية، تليها الضغط ثم مرحلة التصفيح. من شروط هذه الطريقة أنه يجب خلط كميات مضبوطة ومحسوبة من الأكاسيد الأولية بسبب عدم إمكانية تغييرها بعد عملية التعبئة. الشكل (II -1) يبين مبدأ هذه الطريقة وشكل العينة النهائية[52].



الشكل (II-1): (أ) مراحل طريقة OPIT.
(ب) صورة توضيحية للعينة النهائية بإستعمال طريقة OPIT [52] .

II -1-2 طريقة النمو بالإنصهار الجزئي:

تستخدم هذه الطريقة للحصول على عينات الطور $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ذات حبيبات مجهرية موجهة والذي يعتبر أمرا إيجابيا خاصة لتحسين خصائص نقل التيار الكهربائي أي رفع كثافة التيار المار في العينة، ولقد تمكّن الباحثون من متابعة عملية نموّ العينات إنطلاقا من الإنصهار بإستخدام كاميرا خاصة رُكّبت داخل الفرن المستعمل (in situ) كما يبينه الشكل (II -2) [34، 42].



الشكل (II -2): مخطط يوضح المعالجة الحرارية بطريقة الإنصهار الجزئي [34].

تعتمد هذه الطريقة على المراحل التالية:

المرحلة الأولى:

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

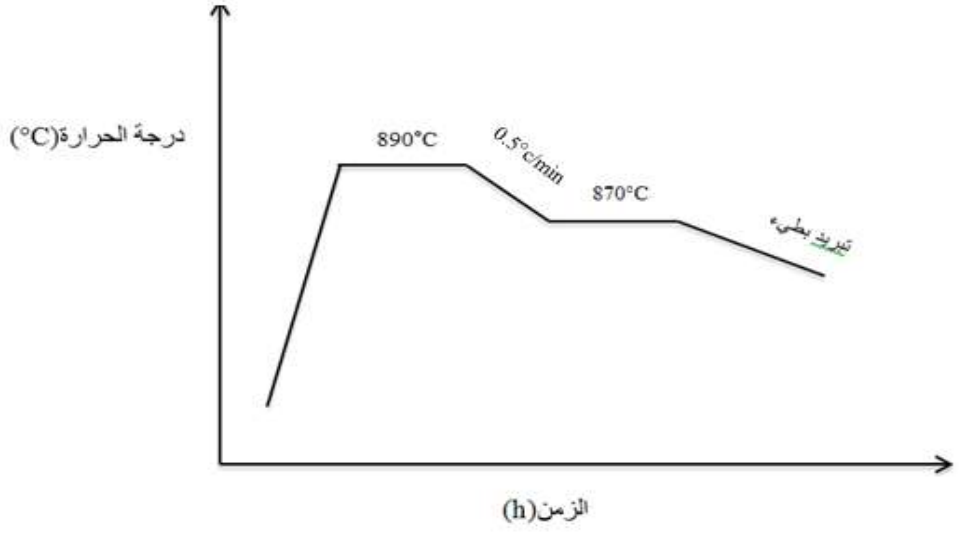
المرحلة الثانية:

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

المرحلة الثالثة:

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

وكل هذه المراحل نلخصها في الشكل(II-3).



الشكل (II-3): منحنى يوضح مراحل المعالجة الحرارية لشريحة العينة [34].

تسمح هذه الطريقة من جهة بالحصول على عينات ذات بنية مجهرية موجهة، ومن جهة أخرى تبرز المتابعة المجهرية الآنية لعملية النمو، أن نمّو بلورات الطور 2212 يتم بشكل ثنائي الأبعاد 2D بين الدرجتين 800°C و870°C ، وأن الطور 2201 يتشكل عند الدرجة 700°C.

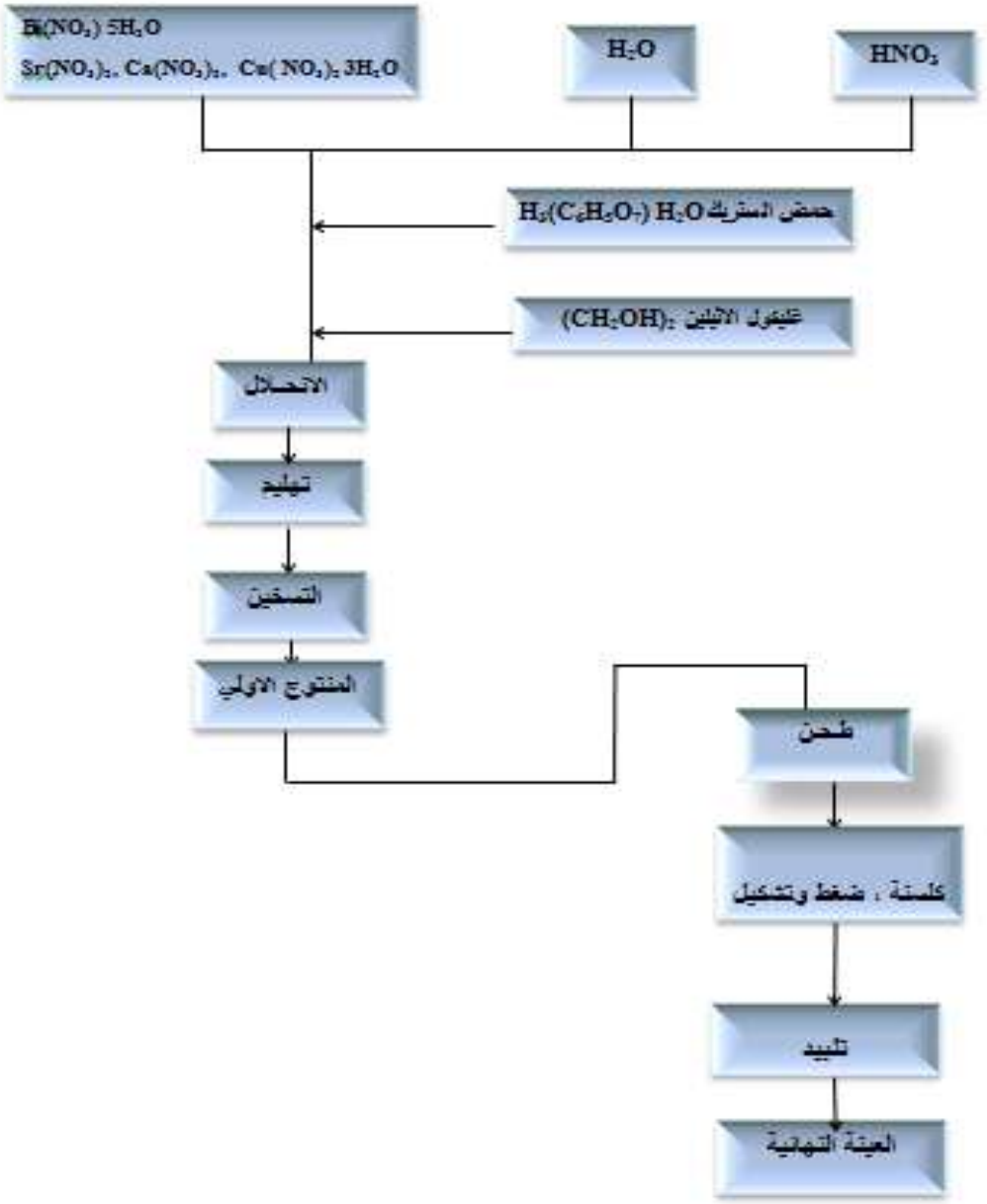
II-1-3 طريقة محلول - هلام (Sol-Gel):

في هذه الطريقة يتم الإنطلاق في المرحلة الأولى من نترات العناصر المكوّنة لعينة المركب كمواد أولية، فمثلا في حالة المركبات من عائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O نستعمل كل من نترات البيسموث $(Bi(NO_3),5H_2O)$ ونترات السترونسيوم $Sr(NO_3)_2$ ونترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$ بالإضافة إلى نترات النحاس $(Cu(NO_3)_2, 3H_2O)$. إنطلاقا من أملاح هذه النترات تحضّر محاليل مائية ذات تركيز معين، مع الأخذ بعين الإعتبار أنه خلال تحضير المحلول المائي لنترات البيسموث يجب إضافة بعض القطرات من حمض النتريك (HNO_3) الذي يعمل على تذويب ملح نترات البيسموث في الماء والحصول على محلول متجانس.

في المرحلة الثانية تمزج أحجام من هذه المواد لتحقق التناسب المولي المراد الحصول عليه بإستعمال جهاز الرج المغناطيسي، ثم يتم إضافة كمية من حمض الستريك $(H_3(C_6H_5O_7)H_2O)$ وغليكول الايثيلين $(CH_2OH)_2$ للحصول على الهلام.

في المرحلة الثالثة يسخّن الهلام كي يتصلب ويسحق جيدا للحصول على المسحوق الابتدائي الذي يتبع بدوره بمعالجتي الكلسنة والتلبيد

جميع مراحل هذه الطريقة مبينة على الشكل (II-4) [43].



الشكل (II-4): مراحل طريقة محلول ـ هلام للحصول على العينة النهائية.

لهذه الطريقة عدة نتائج نذكر من بينها:

- أنّها تسمح بالحصول على المركب في مدة زمنية قصيرة (من 3 إلى 5 ساعات)
- أنّ حجم الطور المراد الحصول عليه يكون كبيرا مقارنة بطرق أخرى.

4-1-2 طريقة التفاعل في الحالة الصلبة :

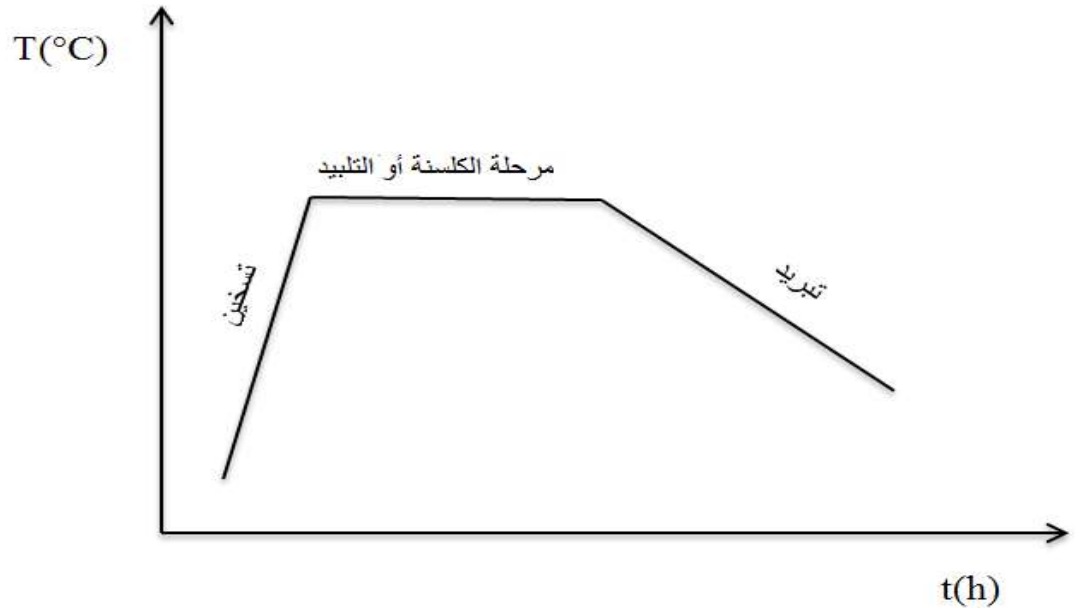
تعتمد هذه الطريقة على مرحلتين أساسيتين وهما: الكلسنة والتلبيد

✓ **الكلسنة:**

هي معالجة حرارية الهدف منها أساسا هو نزع عنصر الكربون من المسحوق الناتج من مزج المركبات الأولية (عموما أكاسيد العناصر المكونة للمركب) وذلك بتبخر غاز CO_2 خلالها. تدوم هذه المعالجة الحرارية في حالة التفاعل في الحالة الصلبة وللمركبات فائقة الناقلية عدة ساعات (من 10 إلى 20 ساعة) [44].

✓ **التلبيد:**

وهي أيضا معالجة حرارية عند درجات حرارة قريبة من درجة الإنصهار. تمكّن مرحلة التلبيد من نمو حبيبات المسحوق المكلسن والتقليل بذلك من الفجوات داخل العينة ومنه الحصول على عينات مكثفة. بالإضافة إلى أن التلبيد لساعات طويلة (من 10 إلى 72 ساعة أو أكثر في حالة المركّبات فائقة الناقليّة) يقلل بشكل ملحوظ من الأطوار الشائبة، وتعتبر هذه المرحلة أساسية وضرورية في حالة المركبات فائقة الناقلية لأن التقليل من الفجوات بين الحبيبات يعمل على تحسين خصائص النقل فتزداد بذلك كثافة التيار الكهربائي J_c المار في العينة و الشكل (2 - 5) يبين مخطط المعالجة الحرارية لهذه الطريقة[45].



الشكل(II-5):المخطط العام للكلسنة والتلبيد[45].

2-II تحضير العينات المدروسة:

1-2-II آلية تشكل الطور Bi-2212:

العينات المدروسة هي عينات للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ فائق الناقلية والمعروف بالطور Bi-2212 المنتمي للعائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O والتي تم تحضيرها في وقت سابق بإستعمال طريقة التفاعل في الحالة الصلبة إنطلاقا من الأكاسيد التالية: Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO، وفي ظروف مختلفة فإن تشكل الطور Bi-2212 يمر بثلاثة مراحل من التفاعلات الكيميائية وهي[46]:

✓ **المرحلة الأولى:**

يتفاعل الأكسيد Bi_2O_3 مع الأكسيد CuO لتشكيل المركب Bi_2CuO_4 حسب المعادلة:

$$Bi_2O_3 + CuO \longrightarrow Bi_2CuO_4$$

✓ **المرحلة الثانية:**

المركب الناتج Bi_2CuO_4 يتفاعل مع $CaCO_3$ لتشكيل طور A فقير من عنصر Sr و يتكون أساسا من العناصر Bi-Ca-Cu-O.

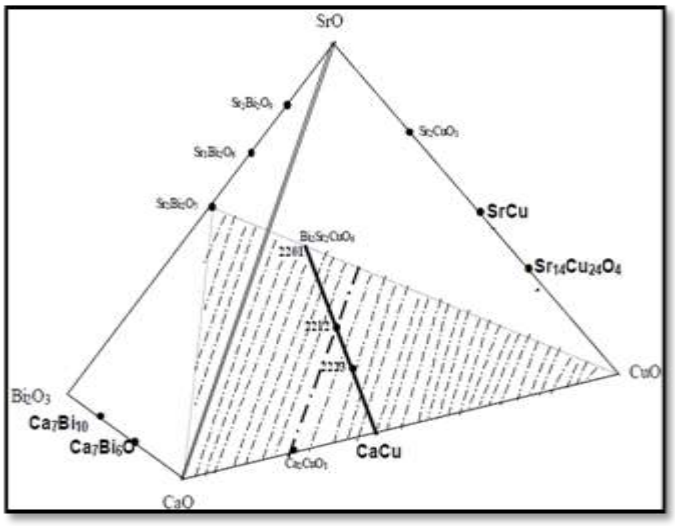
✓ **المرحلة الثالثة:**

يتفاعل الطور A بدوره مع $SrCO_3$ لتشكيل أخيرا الطور Bi-2212.

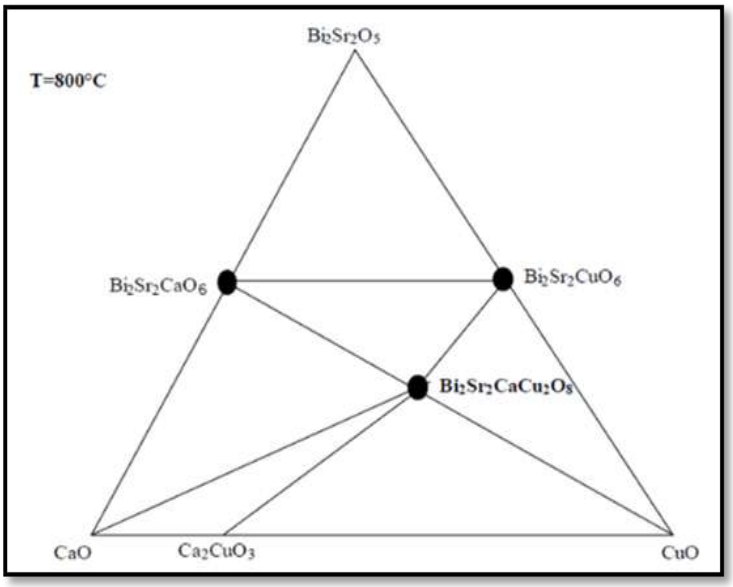
يمكن تلخيص هذه الآلية على المخطط التالي:

الشكل (II-6): مخطط يلخّص آلية تشكل الطور Bi-2212.

لمعرفة الظروف الملائمة من درجات الحرارة وأزمنة المعالجات الحرارية لتحضير عينات الطور Bi-2212، تم الإستعانة بمخطط الأطوار للخليط المستعمل المبين في الشكل (II-7)، حيث يبيّن هذا الأخير أن مختلف الأطوار التي تنتج من النظام Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO تتواجد وتتشكل بين 825°C و1100°C وذلك حسب تركيز كل مكوّن من المكونات السابقة [35].



الشكل (II-7): مخطط الأطوار للنظام Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO [35].



الشكل(II-8): إسقاط لمخطّط الأطوار الثلاثي للنظام $Bi_2Sr_2O_5$-CaO-CuO عند 800° C [35].

مرّت عملية التحضير لهذه العيّنات بعدة مراحل هي:

✓ **المرحلة الأولى: مزج المواد الأولية.**

وُزنت كتل من الأكاسيد الأولية السابقة بميزان دقّته 10^{-4} g للحصول على النسب المولية التالية: Bi/Sr/Ca/Cu =2/2/1/2 داخل هاون من الأغات حتى الحصول على مسحوق متجانس.

✓ **المرحلة الثانية: الكلسنة .**

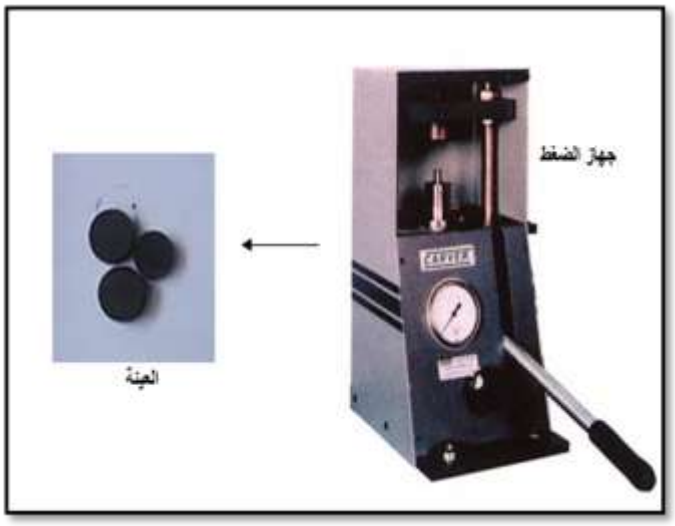
حسب مخطط الأطوار فإن الحصول على أطوار العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O يكون بين 700°C و870°C خلال أزمنة طويلة نسبيّا (بعض الساعات)، وعليه تم وضع المسحوق المتجانس داخل حاوية من مادة الألومين (Al_2O_3) وكلسنتها تحت درجات حرارة مختلفة وخلال أزمنة مختلفة داخل فرن كهربائي مبرمج. يبيّن الجدول (II-1) ظروف كلسنة ثلاثة مساحيق و كلسنة أخرى على شكل قرص.

الجدول(II-1): جدول يوضح ظروف كلسنة المساحيق.

العينة	درجة الكلسنة (°C)	مدة الكلسنة(h)
المسحوق 1	810	15
المسحوق 2	820	15
المسحوق3	835	10
قرص	835	10

✓ **المرحلة الثالثة: التشكيل.**

بعد عملية الكلسنة تم إعادة طحن كل المساحيق المكلسنة ثم تشكيلها على شكل أقراص ذات سمك بين 1mm و 2mm وبقطر 13mm وذلك بإستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي الشكل (II-9).



الشكل (II-9): آلة ضغط هيدروستاتيكي.

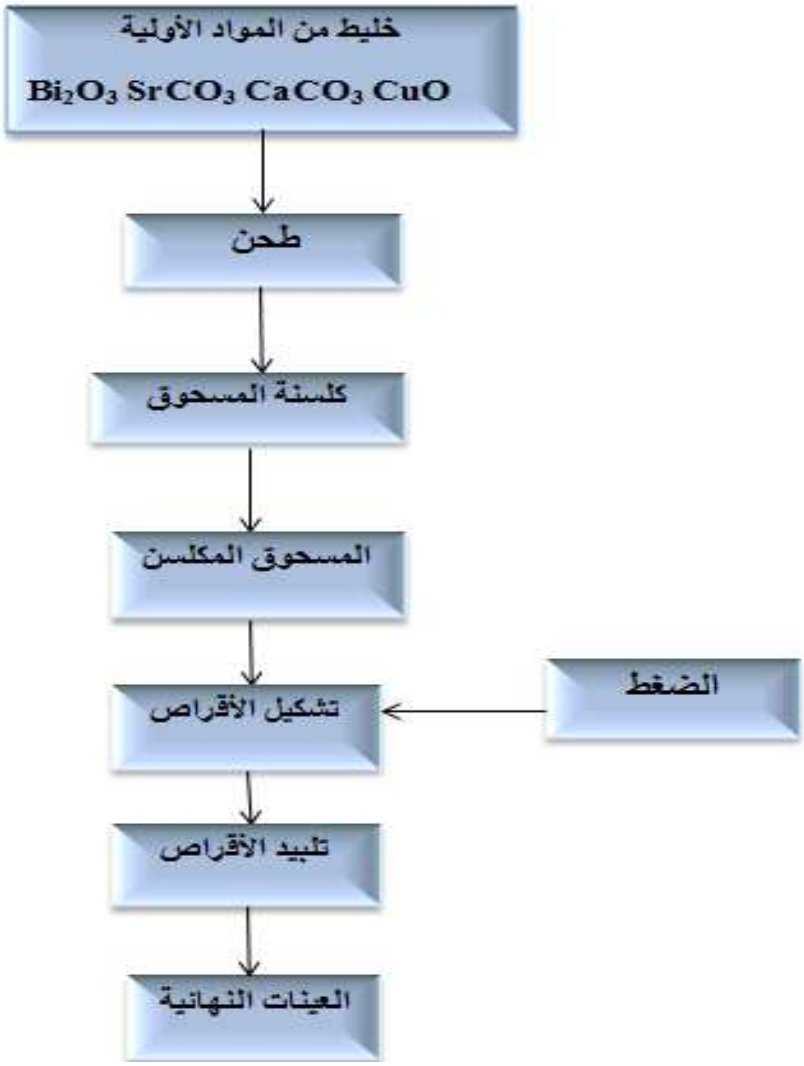
✓ **المرحلة الرابعة: التلبيد.**

للحصول على عينات مكثفة وأكثر نقاوة تم تلبيد الأقراص المشكلة من المساحيق السابقة في درجات حرارة وأزمنة مختلفة كما يُبيّنه الجدول (II-2).

الجدول (II-2): جدول يوضح ظروف تلبيد الأقراص.

العينة (على شكل قرص)	المصدر	درجة التلبيد (°C)	مدة التلبيد(h)
القرص 1	المسحوق1	835	10
القرص 2	المسحوق 1	835	15
القرص3	المسحوق1	850	15
القرص 4	المسحوق1	840	15
القرص5	المسحوق1	820	60
القرص6	المسحوق1	820	72
القرص7	المسحوق2	840	15
القرص 8	المسحوق3	800	10
القر ص9	المسحوق3	840	10
القرص10	المسحوق3	840	15

يمكن تلخيص مراحل الحصول على العيّنات النهائية بالشكل التالي:



الشكل(II-10): مخطط لمراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

II-3 تقنيات تشخيص العينات:

تم تشخيص العينات بإستخدام ثلاث تقنيات تعتبر الأكثر إستعمالا في حالة النواقل الفائقة وهي:

- إنعراج الأشعة السينية (DRX) .
- المجهر الإلكتروني الماسح (M.E.B).
- قياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة ρ(T).

II-3-1 تقنية إنعراج الأشعة السينية(DRX):

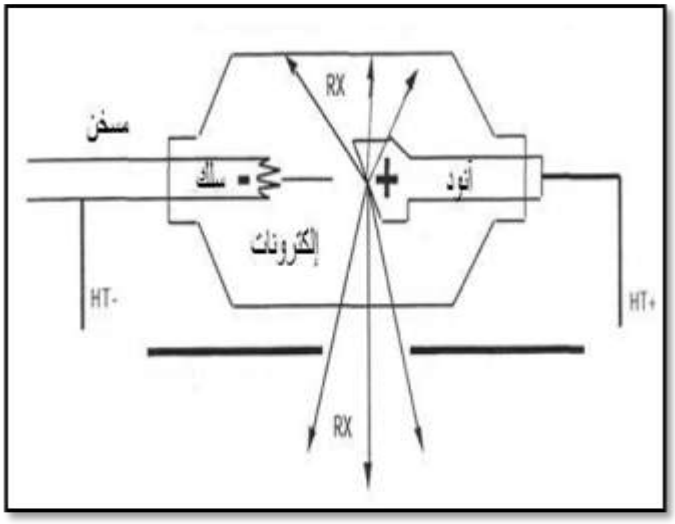
II-3-1-1 انتاج الاشعة السينية:

تنتج الأشعة السينية كلما تعرضت الإلكترونات ذات الطاقة العالية لفقد فجائي للطاقة، وتقوم أجهزة إنتاج هذه الأشعة بزيادة سرعة الإلكترونات وجعلها تصطدم بقطعة من مادة صلبة تسمّى الهدف كما في أنبوبة كوليدج، حينئذ تبطئ سرعتها فجأة بسبب اصطدامها بالذرات في الهدف ويتحول جزء من طاقتها الى أشعة سينية.

تحول بعض الالكترونات ذات الطاقة العالية طاقتها إلى الكترونات أخرى فتترك مواقعها المعتادة في ذرات الهدف، وعندما تعود هذه الاخيرة الى مواقعها أو تحتل هذه المواقع الكترونات أخرى، تنتج أشعة سينية مرة ثانية.

إنّ أنابيب إنتاج الأشعة السينية تكون مفرغة من الهواء وبداخلها الكترودين أي قطبين كهربائيين أحداهما موجب والأخر سالب، مثبّتان داخليا بأحكام ويحتوي المهبط الباعث للإلكترونات على سلك مصنوع من مادة التانغستان، بينما يتكون المصعد الذي يمثل الهدف من كتلة مادة معدنية (نحاس أو كوبالت أو موليبدان) ويمكن للمصعد أن يتحمّل درجات الحرارة العالية.

عندما يسري تيار كهربائي خلال المهبط يتسبب في توهج السلك حتى يصبح أبيض بسبب الحرارة، والتي تتسبب بدورها في إنطلاق إلكترونات من المهبط، فيما يسلط جهد عالي جدا بين المسريين والذي ينتج عنه تحريك للإلكترونات بسهولة خلال الفراغ الموجود بينهما، هذا الجهد الذي تعتمد عليه طاقة أو قوة إختراق الأشعة السينية التي تنتجها الأنبوبة ، فكلما زادت سرعة الالكترونات أصبحت هذه الأشعة أكثر اختراقا وكمايتم التحكم برفع او خفض الجهد عن طريق صندوق التحكم، كما يبينه الشكل (II-11)[53] .



الشكل(II-11): رسم توضيحي لأنبوبة كوليدج للأشعة السينية[53].

II-3-1-2 مبدأ إنعراج الأشعة السينية:

حيود الأشعة السينية هي من أهم طرق التشخيص المستعملة حيث تسمح بتحليل العينات لمعرفة مدى جودتها، كما تسمح بتحديد حجم وتوجه حبيبات هذه المادة وكذلك تحديد الأطوار الكيميائية المختلفة التي قد تكون موجودة في العينة وذلك بمقارنة الطيف الناتج بقواعد البيانات المختلفة وأيضا تسمح بحساب ثوابت الشبكة البلورية وتحديد النظام البلوري.

يتم الحصول على طيف الأشعةX بواسطة أجهزة الانعراج (Diffractomètre) والتي تعمل بمبدأ براغ للانعراج :

$$2d\sin\theta=n\lambda \qquad (1\text{-II})$$

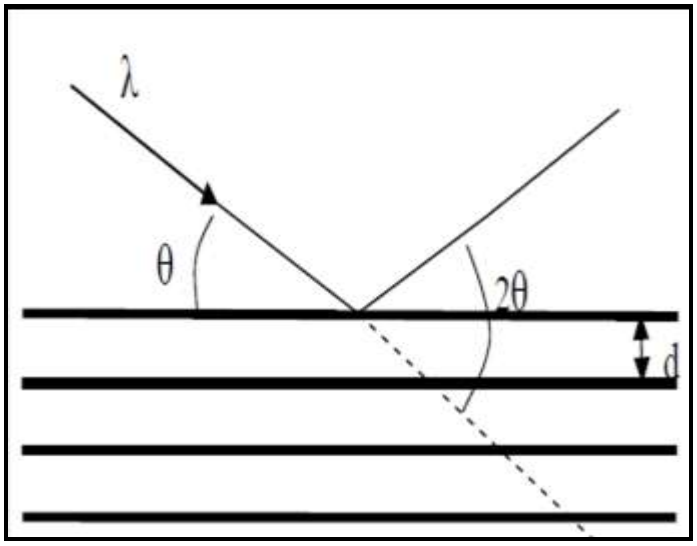
حيث d: التباعد بين المستويات البلورية (h k l).

θ : الزاوية بين الإشعاع الوارد والمستوي (h k l).

λ: طول موجة الإشعاع السيني المستعمل.

n: عدد صحيح.

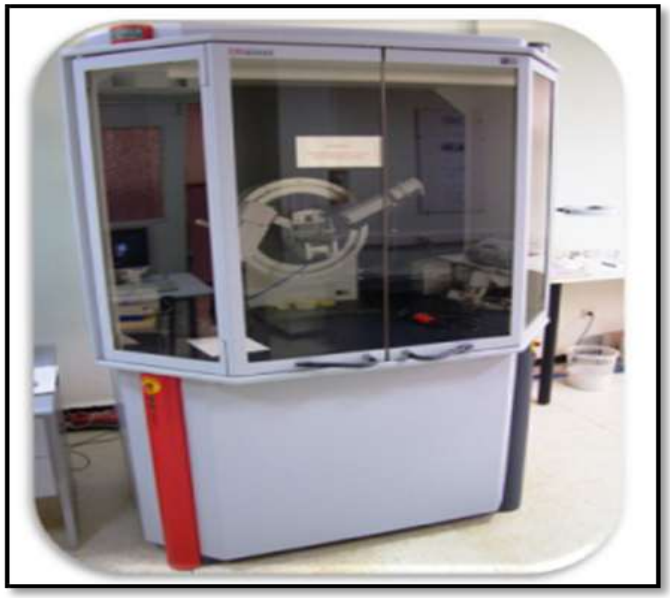
العلاقة السابقة تعني أن كل عائلة مستويات تحقق المساواة ستظهر لها قمة في طيف الأشعة المنعرجة من العينة و الشكل (II-12) التالي يوضح ذلك .



الشكل (II-12): براغ للانعراج[48] .

بالنسبة للعينات المدروسة تم إستخدام جهاز إنعراج من نوع Brucker Siemens D8 الشكل(II-13) تحت الظروف التالية:

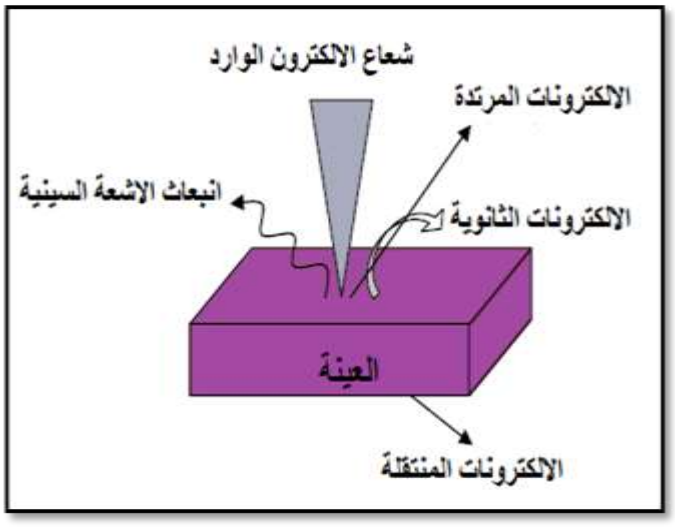
1- تصدر هذه الأشعة الواردة من أنبوب مصعده من النحاس ويعمل تحت جهد قدره 40 kv و20 mA.
2- طول موجة الإشعاع المستعمل هو: $\lambda_{CuK\alpha1}$= 1,54060 $A°$.
3- مجال تغير الزّاوية 2θهو [60° - 15°] بخطى تتراوح بين 0,008° و0,02° ومدة العدّ من 0,03(s) إلى 1(s) .
4- لتحديد الأطوار الموجودة في العينة تمت مقارنة طيف الإنعراج مع قاعدة البيانات PCPDFWIN [49].



الشكل (II-13): صورة لجهاز الانعراج Brucker Siemens D8.

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

يستعمل المجهر الإلكتروني الماسح إشعاعا إلكترونيا بحيث يقوم بمسح سطح العينة بالكامل، و من بين أهم نتائج تفاعل الإشعاع الإلكتروني مع المادة هو إنتاج الإلكترونات الثانوية ، بحيث تمكّن الإشارة الملتقطة من طرف الكاشف من رسم صورة لسطح العينة على شاشة مرفقة كما يوضحه الشكل (II-14)، هذه الصور يمكن أن تصل دقتها إلى بعض العشرات من النانومتر.



الشكل (II-14): تفاعل الاشعاع الالكتروني والمادة[46].

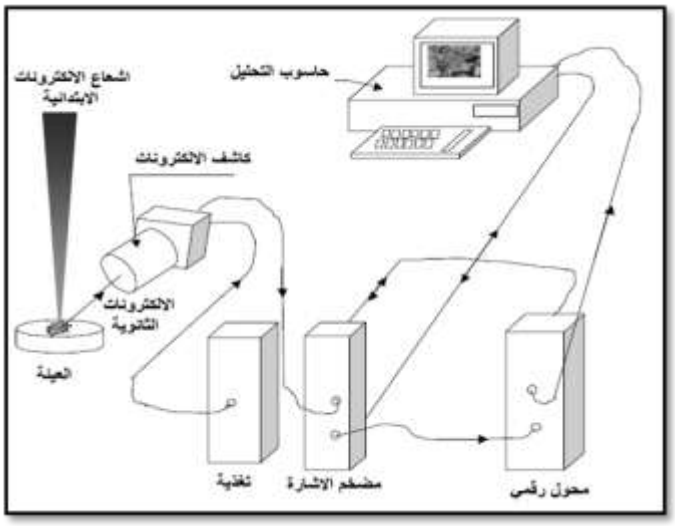
تستعمل هذه التقنية لأنها سريعة وليست لها آثار سلبية على العينة، وهي فعّالة عندما يكون سطح العينة ناقلا، وفي الحالات الأخرى التي يكون فيها السطح غير ناقلا يتوجب تغطيته بغشاء رقيق من مادة ناقلة كالذهب مثلا سمكها في حدود 30nm تقريبا[52].

من أجل الحصول على صورة طبوغرافية ومجهرية للعينات بعد مرحلة التلبيد تم إستخدام مجهر إلكتروني ماسح ، والذي يتيح أيضا إمكانية التحليل النوعي والكمي بإستخدام تشتت الطاقة X، التي تمكن من معرفة تركيز العناصر الكيميائية المكوّنة للعينة [51].

بالنسبة للعينات المدروسة فقد تم استعمال مجهر إلكتروني ماسح من نوع فيليبس XL 30 يعمل بالشروط التالية:

- جهد التسارع يتراوح بين $25\,KV$ و $30\,KV$.
- تكبير الصورة بين 1400-4000 مرة.

يبين الشكل (II-15) تمثيل توضيحي لأهم مكونات المجهر الالكتروني الماسح.

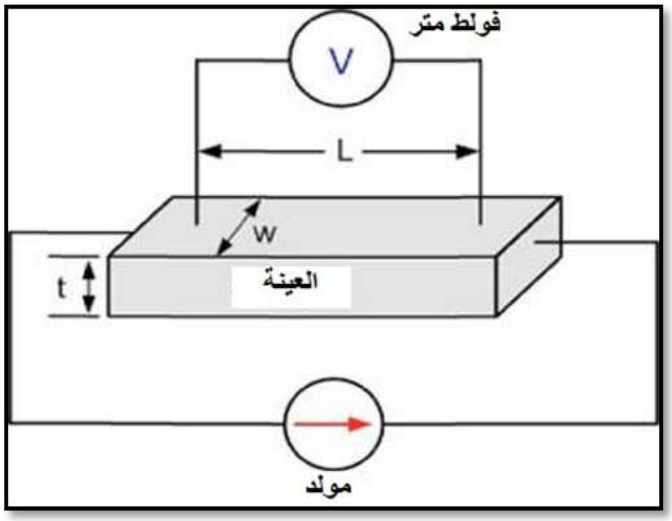


الشكل (2-15): مكونات المجهر الالكتروني الماسح[56].

II-3-3 قياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة ρ(T):

يمكن قياس المقاومية الكهربائية لمختلف المواد بعدة تقنيات، بحيث تعتبر المقاومية خاصية أساسية تصف كيفية نقل المادة للتيار الكهربائي، و يمكن تحديدها بقياس مقاومة العينة، ثم يتم ضربها في عامل يتعلق بهندسة العينة، فالأنواع الثلاثة المشهورة للمواد (ناقلة ،عازلة، نصف ناقلة) يمكن أن تصنف حسب تغير مقاوميتها الكهربائية .

تعتمد طريقة قياس مقاومية النواقل الفائقة ذات السمك المعتبر على تقنية الأسلاك الأربعة، بحيث تغذى العينة بتيار صادر من المولد عن طريق سلكين مربوطين بطرفيها في حين يقاس فرق الجهد عن طريق مقياس حساس بواسطة سلكين موصولين بالعينة يربطان على سطحها ، كما يوضحه الشكل (II-16) التالي[54] :



الشكل (II-16):طريقة الاسلاك الاربعة لقياس المقاومية الكهربائية.[54] .

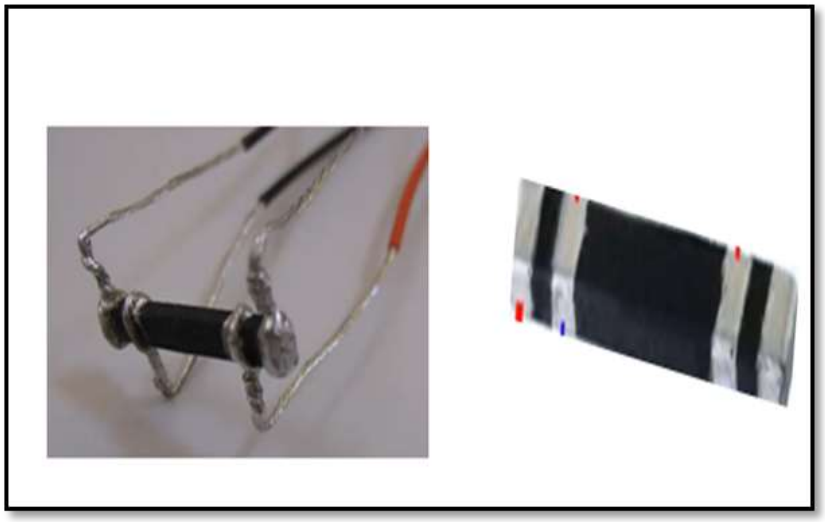
تحسب مقاومية العينة (ρ) إنطلاقا من قيمة التيار المعروف والمُحدّد من مولد التيار وقيمة فرق الجهد المقاسة بالإضافة الى قيمة سطح العينة A والبعد بين سلكي قياس فرق الجهد L وذلك حسب العلاقة:

$$\rho = \frac{V}{I}\frac{A}{L} \qquad (2\text{-II})$$

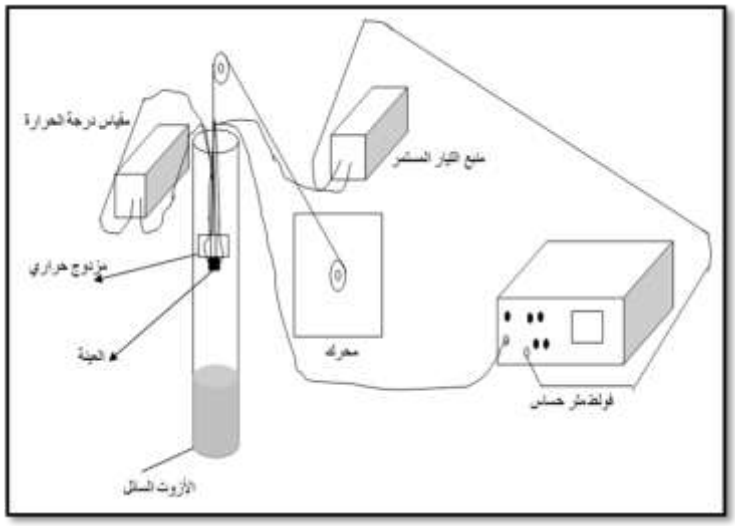
يعتبر تتبع تغيرات المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة من أهم تقنيات تشخيص عينات النواقل الفائقة، وذلك لكونها أحد الطرق المستعملة لتأكيد خاصية النقل الفائق للعينة.

تم إعتماد طريقة الأسلاك الأربعة لقياس المقاومية الكهربائية للعينات بحيث يستعمل سلكين للتيار الكهربائي (I) والسلكين الباقيين للجهد (V) ، مع إستعمال مولد تيار كهربائي مستمر و فولط متر حساس يقيس فرق الجهد. قبل عملية القياس حضرت العينات المدروسة بإتّباع الخطوات التالية:

1- تقطيع جزء من كل عينة على شكل متوازي مستطيلات بأبعاد $8x3x2\ mm^3$ الشكل(II-17).
2- تحديد أربع مسالك، مسلكين على السطح ومسلكين على الأطراف.
3- دهن المسالك الأربعة بمثبّت الفضة.
4- معالجة العينة حراريا عند $500°C$ درجة خلال ساعة.
5- تثبيت الأسلاك الأربعة الناقلة بالمسالك السابقة بمثبت الفضة.
6- ربط هذه الأسلاك بدارة القياس الشكل (II - 18).



الشكل (II-17) : تحضير العينة للقياسات الكهربائية.



الشكل (II-18): التركيب التجريبي لقياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة .

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

في هذا الفصل سنهتم بعرض النتائج التجريبية لعيّنات المركب Bi-2212 التي أفضت إليها طرق التشخيص المستعملة والتي تمثلت في نتائج انعراج الأشعة السينية، و صور المجهر الالكتروني الماسح وقياس المقاومية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة ومناقشتها .

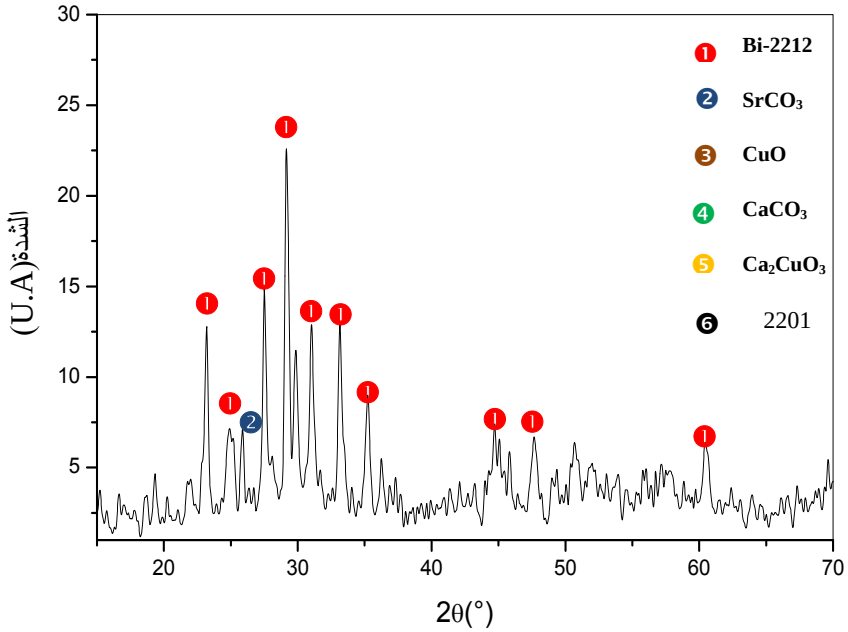
III-1 نتائج إنعراج الأشعة السينية (DRX):

تم إستخدام تقنية إنعراج الأشعةX من أجل تتبع الأطوار التي تتواجد في العينات من مرحلة تحضير إلى أخرى ومدى تأثير ظروف التحضير على البنية البلورية لها.

III-1-1 اطياف مرحلة الكلسنة:

- **المسحوق 1:**

نلاحظ من طيف إنعراج الأشعة X إنّ الطورBi-2212 يظهر بغالبية كبيرة مع وجود المركب الشائب $SrCO_3$ عند $2\theta = 25.2°$، وذلك راجع إلى بطء تحلل هذا الأخير مقارنة بالمواد الأخرى مثل$CaCO_3$ و Bi_2O_3 كما بينته آلية تشكل الطورBi-2212 التي ذكرت سابقا.

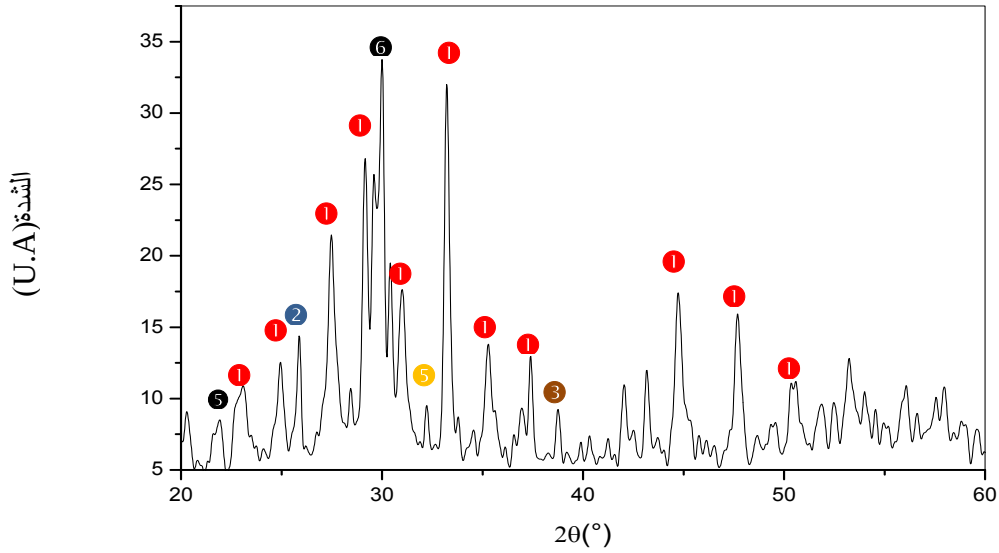


الشكل (1-III): طيف إنعراج الأشعة X للمسحوق 1 المكلسن عند $810^{\circ}C$ خلال $15h$.

- **المسحوق 2 :**

يبيّن الشكل (2-III) طيف إنعراج الأشعة X أيضا الحصول على الطورBi-2212 بشكل غالب مع ملاحظة زيادة في الشدة، كما نلاحظ وجود خط مميّز لأكسيد النحاس CuO عند $2\theta = 39^{\circ}$ و المركّب Ca_2CuO_3 عند $2\theta = 21.6^{\circ}$، بالإضافة إلى وجود قمة مميزة للمركب $SrCO_3$ عند $2\theta = 25.2^{\circ}$ و قمّة أخرى لـ Ca_2CuO_3 عند $2\theta = 33.2^{\circ}$.

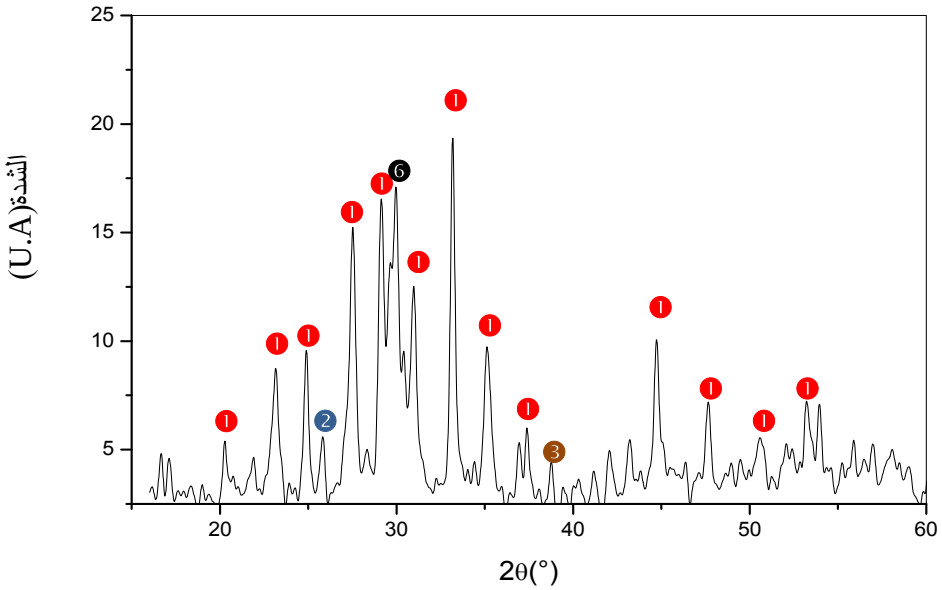
إنّ وجود Ca_2CuO_3 غير غريب لأن هذا الطور عادة ما يتكون خلال تحضير هذا النوع من المواد أو عندما يطعم المركب بعنصر Sm، فزيادة شدة القمم يمكن إرجاعه إلى زيادة في درجة حرارة الكلسنة [58].



الشكل (2-III): طيف إنعراج الاشعة X للمسحوق 2 المكلسن عند $820^{\circ}C$ خلال $15h$.

- **المسحوق 3 :**

من خلال طيف الإنعراج بدلالة الزاوية 2θ للمسحوق 3 نلاحظ هناك عدة قمم مميزة للطور Bi-2212 مع ظهور أطوار أخرى تعتبر شائبة مثل CuO و $SrCO_3$ ، يمكن أن تختفي بعد مرحلة التلبيد.

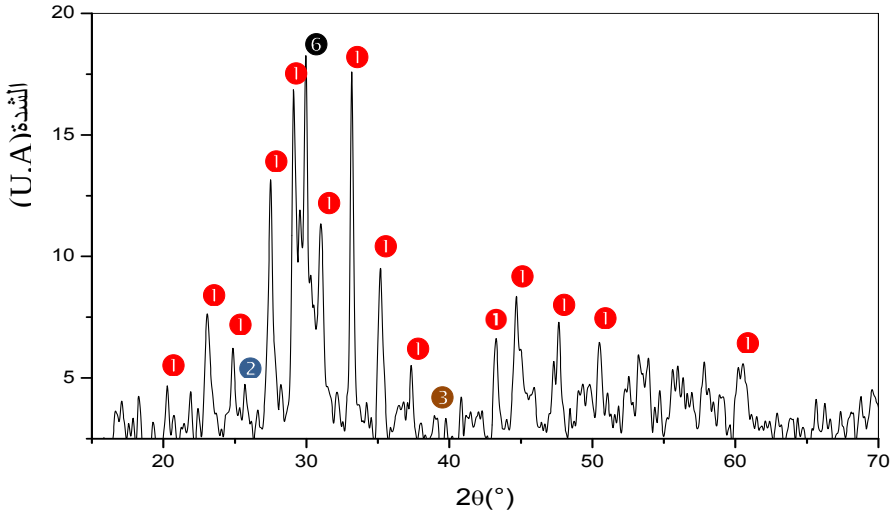


الشكل (3-III):طيف إنعراج الاشعة Xللمسحوق 3المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$.

- **الكلسنة على شكل قرص :**

من أجل توسيع دراسة أثر ظروف التحضير على ظهور الطور Bi-2212 بعد مرحلة الكلسنة تم تحضير عينة على شكل قرص بعد عملية خلط المركبات الأولية وكلسنتها.

يبين الشكل (4-III) طيف إنعراج الأشعة X للقرص المكلسن في نفس ظروف كلسنة المسحوق 3 حيث نلاحظ الحصول على الطور Bi-2212 و ظهور الأطوار التي ظهرت في طيفه.



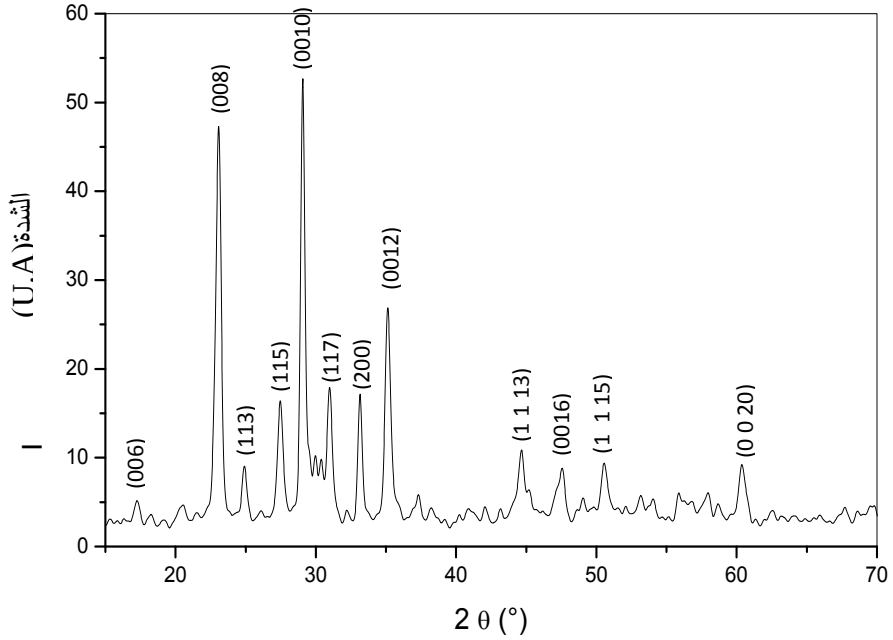
الشكل (III-4): طيف إنعراج الأشعة X للقرص المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$

III-1-2 اطياف مرحلة التلبيد:

بعد مرحلة الكلسنة تم تشكيلها بإستعمال آلة ضغط لتأخذ هيئة أقراص قطرها 13mm وسمكها يتراوح بين 1mm و 2mm ، ثم تم تلبيدها في شروط مختلفة من درجة الحرارة وزمن التلبيد، وبالمقارنة بالبطاقة رقم 49-0466 لقاعدة البيانات PCPDFWIN الشكل1 بالملحق A وقد أظهر التحليل بواسطة انعراج الأشعة X النتائج التالية[59]:

- **القرص 1:**

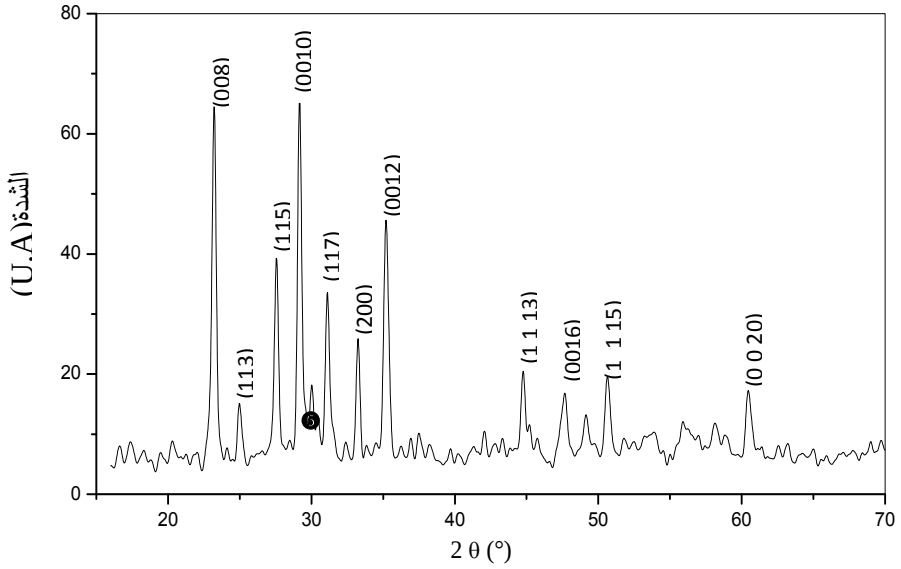
نعرض في الشكل(III-5) طيف إنعراج أشعة X للقرص1 الذي تم تلبيده عند درجة الحرارة 835°C بحيث نلاحظ وجود عدة قمم لعائلة المستويات البلورية $(l\ 0\ 0)$ وهي أحد خصائص البنية البلورية للمركب2212-Bi، بحيث تظهر أعلى قمة توجد عند $2\theta = 29^{\circ}$ الموافقة للمستوي البلوري (10 0 0).



الشكل(III-5): طيف إنعراج الأشعة X للقرص 1 الملبّد عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$.

- **القرص2:**

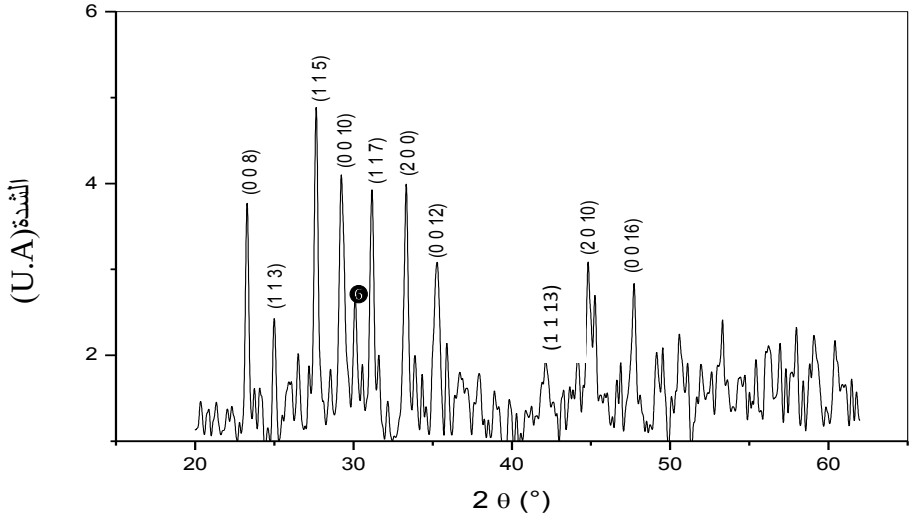
من الشكل (III-6) لطيف إنعراج الأشعة X للقرص2 الملبّد خلال 15 ساعة نلاحظ أن القمم المميزة للطور Bi-2212 ظاهرة بصفة جلية وخاصة تلك الموافقة للمستويات (l 0 0) وبعضها الأخر للمستويات (11 l) مع تسجيل زيادة في شدة القمم.



الشكل(III-6): طيف إنعراج الأشعة X للقرص 2 الملبد عند $835^{\circ}C$ خلال $15h$

- **القرص 3:**

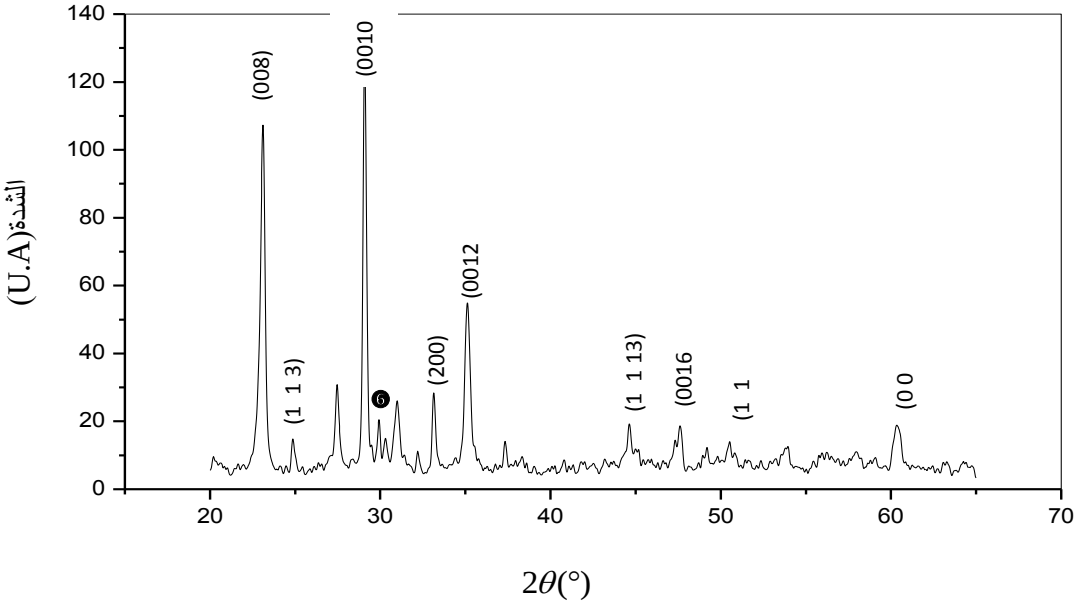
يوضح الشكل(III-7) طيف إنعراج الأشعة X للقرص3 الملبد عند $850^{\circ}C$ والذي يبرز وجود عدة قمم مميزة للطور2212-Bi، كما نلاحظ زيادة في شدة قمم المستويات ($11l$) مع إزدواجية في قمة المستوي البلوري (10 0 2) عند الزاوية $2\theta = 45^{\circ}$.



الشكل(III-7): طيف انعراج الاشعة X للقرص 3 الملبد عند $850^{\circ}C$ خلال $15h$

- **القرص 4:**

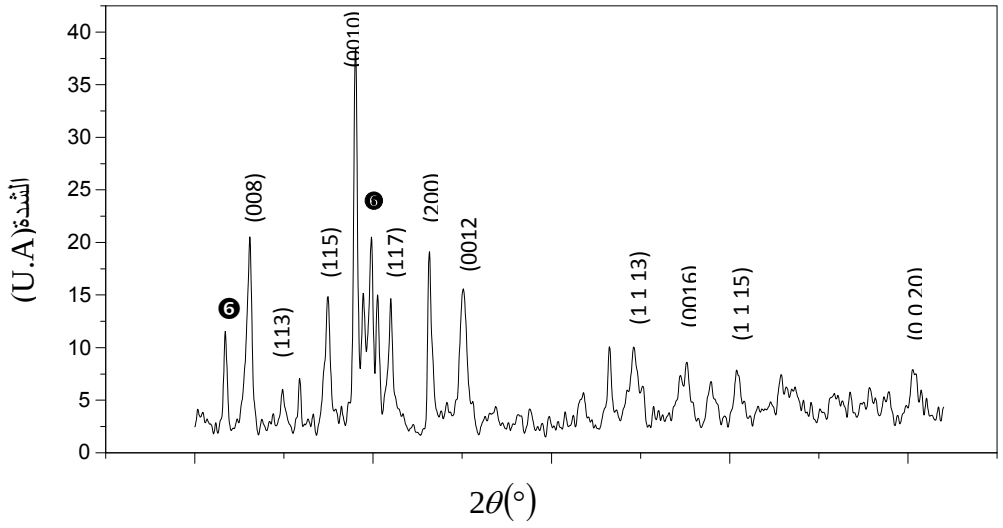
يمثل الشكل (III-8) طيف إنعراج الاشعة X للقرص 4 الملبد عند 840°والمحضر من المسحوق 1 والذي يبين أن العينة ذات نوعية جيدة لانتظام هيئة القمم وزيادة شدتها الملحوظ مع انخفاض ملحوظ لشدة قمم المستويات البلورية (l 1 1).



الشكل(III-8): طيف إنعراج الاشعة X للقرص4 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

- **القرص5:**

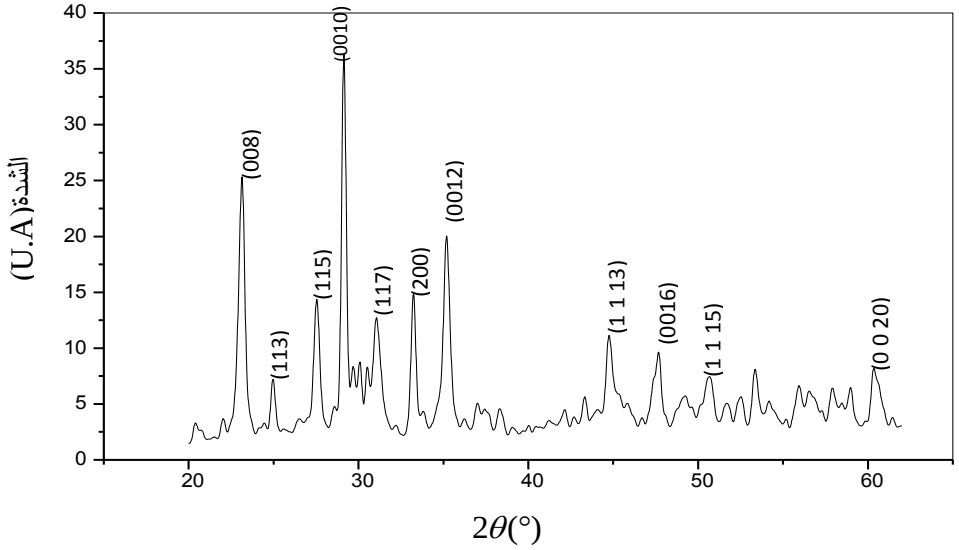
الشكل (III-9) يوضح طيف إنعراج الاشعة X للقرص 5 المحضر من المسحوق 3 و الملبد عند 820°والذي نلاحظ فيه بروز الطور الشائب Bi-2201 عند $2\theta = 22.5^{\circ}$ و عند $2\theta = 29°$.



الشكل (III-9): طيف إنعراج الاشعة X للقرص5 الملبد عند $820^{\circ}C$ خلال $60h$.

- **القرص 6:**

الشكل (3-10) الممثل لمنحنى طيف إنعراج الأشعة X للقرص 6 المحضر من المسحوق 1والملبّد عند 820°C عند 72h من خلاله نلاحظ إنخفاضا في نسبة الطور الشائب Bi-2201 .

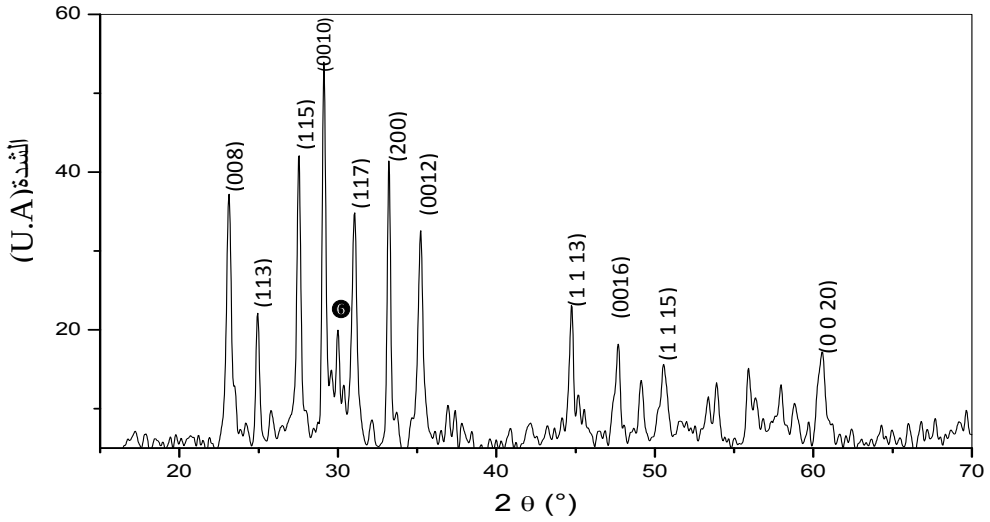


الشكل (III-10): طيف إنعراج الاشعة X للقرص6 الملبد عند $820^{\circ}C$

خلال $72h$.

- **القرص7:**

إنطلاقا من طيف إنعراج الأشعة X الموضح في الشكل (III -11) للقرص7 الملبد عند $840^{\circ}C$ نلاحظ زيادة شدة القمم بشكل كبير وأن أغلبها خاصة بالطور2212-Bi، حيث يسجل المستوي البلوري (0010) أعلى شدة .

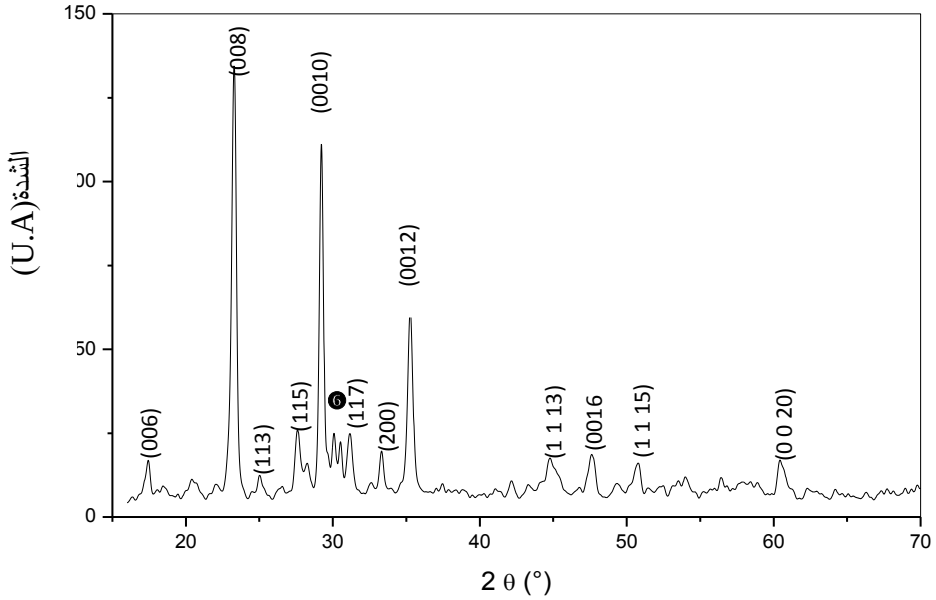


الشكل (III-11): طيف إنعراج الأشعة X للقرص7 الملبد عند $840^{\circ}C$

خلال $15h$.

- **القرص 8:**

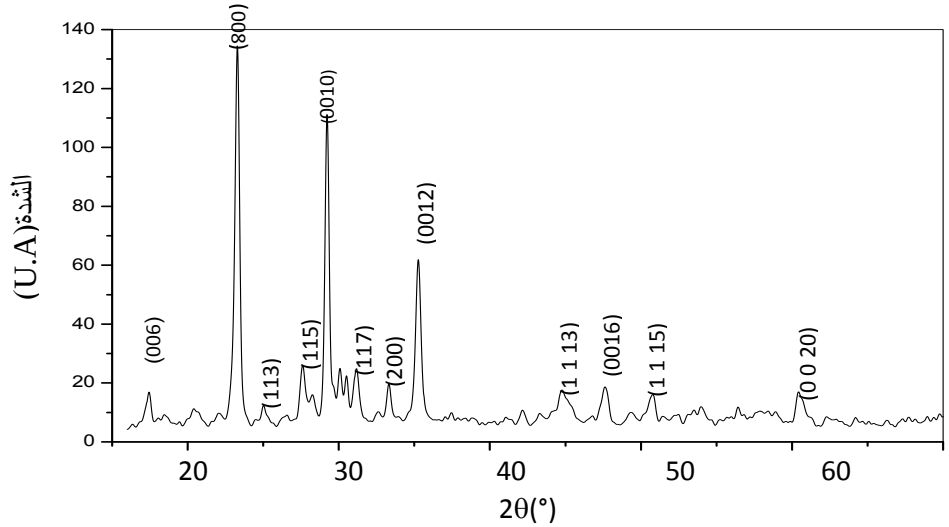
يظهر طيف إنعراج الأشعة X للقرص 8 في الشكل(III-12) زيادة معتبرة في شدة قمم المستويات البلورية ($0\ 0\ l$) المميزة للطور Bi-2212، وظهور قمة أخرى واضحة للمستوي البلوري ($6\ 0\ 0$) عند الزاوية $2\theta = 17^{\circ}$.



الشكل(III-12): طيف إنعراج الأشعة X للقرص 8 الملبد عند $800^{\circ}C$ خلال $10h$.

- **القرص9 :**

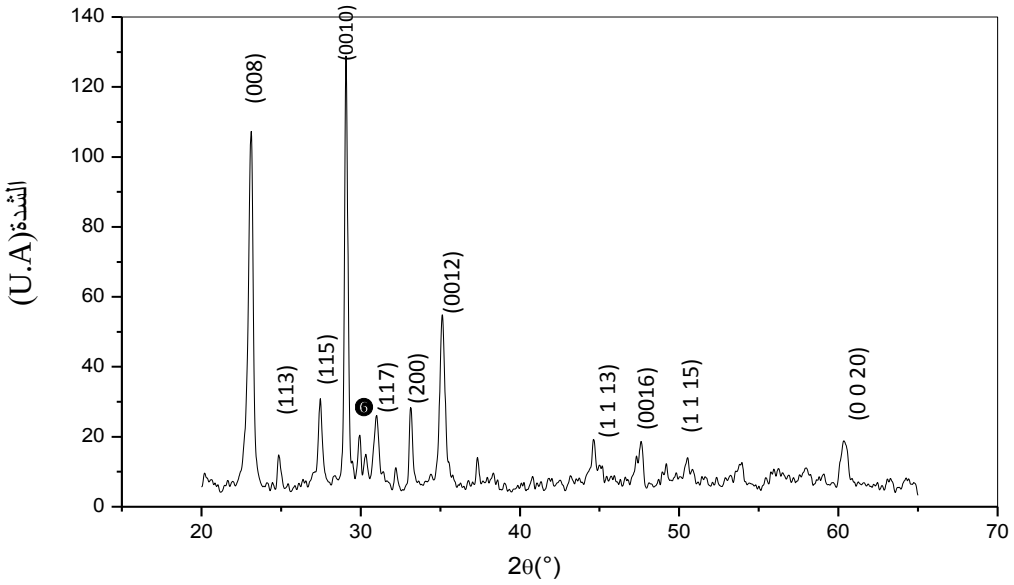
طيف إنعراج الأشعة X للقرص9 المحضر من المسحوق 3 في الشكل (III-13) يبين وجود القمم المميزة للمركبBi-2212 بوضوح، بحيث لا تتغير شدتها تقريبا مقارنة بالقرص 8 مع وجود نسبة قليلة من الشوائب .



الشكل (III-13): طيف انعراج الاشعة X للقرص 9 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $10h$.

- **القرص10:**

الشكل (III-14) لطيف الإنعراج للقرص 10 المحضر من المسحوق 3 يبين زيادة شدة القمّة المميزة للمستوي البلوري (10 0 0) التي تجاوزت في هذه الحالة شدة المستوي البلوري (008) وقد انخفضت بشكل ملحوظ.



الشكل (III-14): طيف إنعراج الاشعة X للقرص 10 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

III-2 مقارنة أطياف إنعراج الأشعة السينية:

بإجراء المقارنات بين أطياف إنعراج الأشعة السينية في مرحلتي الكلسنة و التلبيد حسب ظروف التحضير والمتمثلة اساسا في درجة حرارة المعالجة وزمنها يمكن أن نسجل ما يلي:

- **مرحلة الكلسنة:**

بمقارنة طيفي إنعراج الأشعة السينية للكلسنة عند $810^{\circ}C$ و $820^{\circ}C$ الشكل1(أ- ب) بالملحق B يتبين أنه عند زيادة درجة الحرارة لمدة 15 ساعة فإن ذلك يُحفّز على زيادة نسبة الطورين Bi-2201 و Ca_2CuO_3، والذي يظهر بزيادة شدة القمة عند $2\theta = 30^{\circ}$ المميزة للمركب Bi-2201، بالمقابل زادت شدة القمم المميزة للمركب المدروس بشكل عام.

إذا قارنا طيفي الإنعراج للكلسنة عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$ للعينة على شكل مسحوق و قرص الشكل2 (أ- ب) بالملحقB، فإنه يتبين أن الإختلاف الأساسي بين الحالتين هو شكل القمم في حالة الكلسنة على شكل مسحوق تكون أفضل.

ويمكن إستنتاج أن أحسن ظروف كلسنة للحصول على عينات جيدة لمرحلة التلبيد هي الكلسنة عند $810^{\circ}C$ خلال 15 ساعة وعلى شكل مسحوق.

- **مرحلة التلبيد:**

تبيّن المقارنة بين طيفي إنعراج الأشعة السينية للقرصين 1 و 2 الشكل3(أ- ب) بالملحقB أنه عند زيادة مدة التلبيد بـخمس ساعات عند الدرجة $835^{\circ}C$ يؤدي إلى ظهور الطورBi-2201 عند $2\theta = 30^{\circ}$ بعد غيابه في حالة التلبيد خلال 10 ساعات وعند نفس درجة الحرارة، وفي هذه الحالة أدت زيادة مدة التلبيد إلى إرتفاع في شدة قمم المستويات البلورية من جهة أخرى، مما يدل على إرتفاع الكثافة.

بالمقارنة بين الأقراص 2 ،3 و4 الشكل4 (أ - ب - جـ) بالملحقB يتبين ان المركب Bi-2201 بقي متواجد بالعينات رغم زيادة درجة حرارة التلبيد إلى غاية $850^{\circ}C$، ومن خلال المنحنيات يتبين أن التلبيد عند $835^{\circ}C$ لمدة15 ساعة (القرص 2) هي أحسن شروط للحصول على عينات جيدة.

بالمقارنة بين القرصين5 و6 الشكل5 (أ- ب) بالملحقB يظهر أن تمديد زمن التلبيد الذي دام 72 ساعة في حالة القرص6 أدى إلى تنقية العينة من الطور Bi-2201 بشكل نهائيا، وهذا ما يبينه إختفاء قمّتيه البارزتين عند $2\theta = 22^{\circ}$ و $2\theta = 30^{\circ}$، وكذلك إلى ظهور قمّة جديدة للمستوي البلوري (007) عند $2\theta = 20^{\circ}$ للمركب Bi-2212.

عند المقارنة بين طيفي القرصين 4 و7 الشكل6 (أ - ب) بالملحقB تبين أن التلبيد للقرص 4 إنطلاقا من المسحوق1 ينتج عنه عيّنة أجود من حالة القرص7 المحضر من المسحوق 3 والملبّد في نفس الظروف، وهذا يعني أن ظروف الكلسنة تلعب دورا كبيرا في طريقة تحضير العينات بالتفاعل في الحالة الصلبة.

بالمقارنة بين أطياف إنعراج الأشعة السينية للقرصين 1 و8 الشكل7(أ- ب)بالملحق B يتبين انه بزيادة درجة الحرارة تزداد شدة القمة (008) وكذلك القمة (200) مع بقاء المركب الشائبBi-2201 .

بالمقارنة بين أطياف إنعراج الأشعة السينية للأقراص 4 و7 و 10 الشكل8(أ - ب - جـ) بالملحقB تظهر طيفين متماثلين تقريبا للقرصين 4 و10، بحيث تكون شدة القمم فيهما أعلى بكثير منها في طيف القرص 7 وخاصة بالنّسبة للقمم الموافقة للمستويات البلورية (00l) للطور Bi-2212.

عند المقارنة بين طيفي القرصين 7و10الشكل 9(أ- ب) بالملحق B نلاحظ زيادة شدة القمم في منحنى القرص7 مما يدل على ان القرص7 افضل من 10.

بالمقارنة بين القرصين9 و10الشكل10 (أ- ب) بالملحقB يتبيّن أنّه عند نفس درجة الحرارة $840^{\circ}C$ وبإختلاف زمن التلبيد من 10 إلى 15 ساعة أدت إلى زيادة شدة بعض القمم وخاصة تلك الموافقة لمستويات البلورية (10 0 0) وإنخفاض البعض الآخر مثل المستوي (008) و (200) بشكل واضح.

المقارنة بين طيفي إنعراج الأشعة السينية للقرصين8 و9 الشكل11 (أ - ب) بالملحقB عند تزايد درجة حرارة التلبيد وتثبيت الزمن في 10 ساعات لا يحدث إختلافا كبيرا بل يظهر طيفان متماثلان.

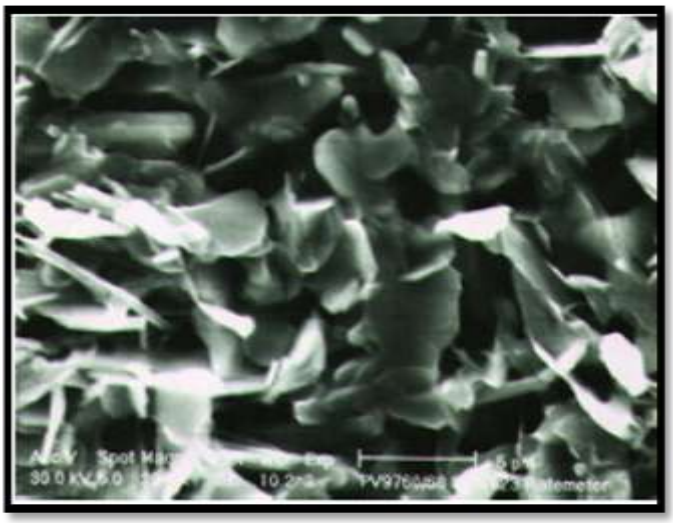
ممّا سبق من مقارنات مرحلة التلبيد يمكن أن نستخلص ما يلي:

1. زيادة درجة حرارة التلبيد لا تعني دائما تنقية العينة من الأطوار الشائبة وخاصة الطور Bi-2201.
2. للحصول على عينة نقية يجب تمديد زمن التلبيد إلى ساعات طويلة (من 72 ساعة فما أكثر).
3. تلعب درجة الحرارة ومدة الكلسنة دورا كبيرا في الحصول على عينة جيدة بعد التلبيد.

4. يغلب وجود قمم المستويات البلورية ($00l$) و ($11l$) في العينات المحصل عليها، وهذا يعني أنها تؤكد البنية الطبقية لهذه المركبات من جهة، ومن جهة أخرى تظهر أنها لا تملك بنية موجهة وفق إتجاه معين.

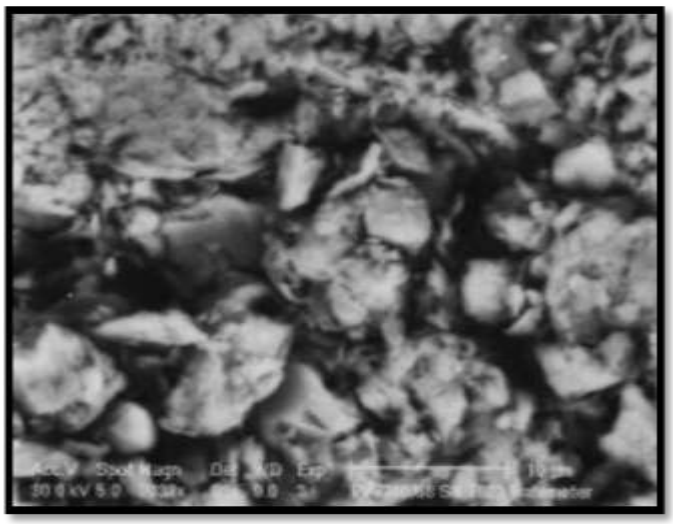
III- 3 نتائج الـ MEB:

نلاحظ من الشكل (III-15) للقرص1 أنّ الحبيبات المُكوّنة للعينة ذات شكل مسطّح وحجمها يتراوح بين $2\mu m$ و $7\mu m$، وهذا راجع أساسا للبنية الطبقية التي يمتاز بها المركب Bi-2212، وكما نلاحظ أيضا أن الحبيبات متصلة ببعضها البعض عن طريق حبيبات أخرى إبرية، بينما الأثار اللامعة ذات اللون الأبيض تعود إلى الطور 2201.



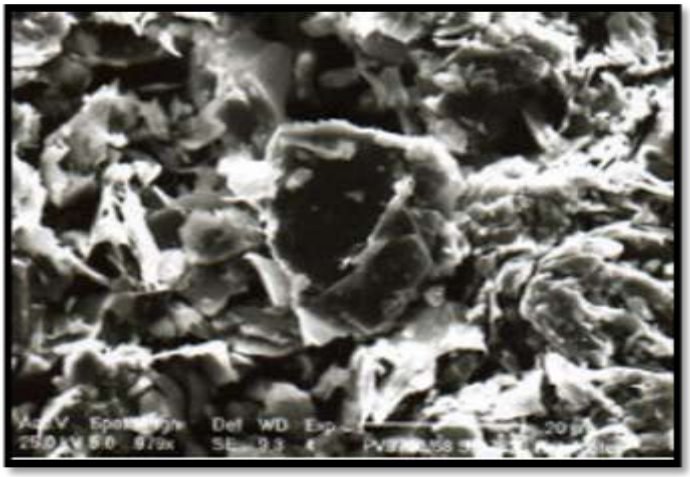
الشكل (III-15) :صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص1.

يظهر في الشكل(III-16) للقرص2 أن حجم الحبيبات أصبح يتراوح بين $4\mu m$ و $10\mu m$ مع نقص واضح في الفجوات بين الحبيبات مما يدل على أن زيادة الزمن كان له أثر إيجابي على البنية الداخلية للعينة.



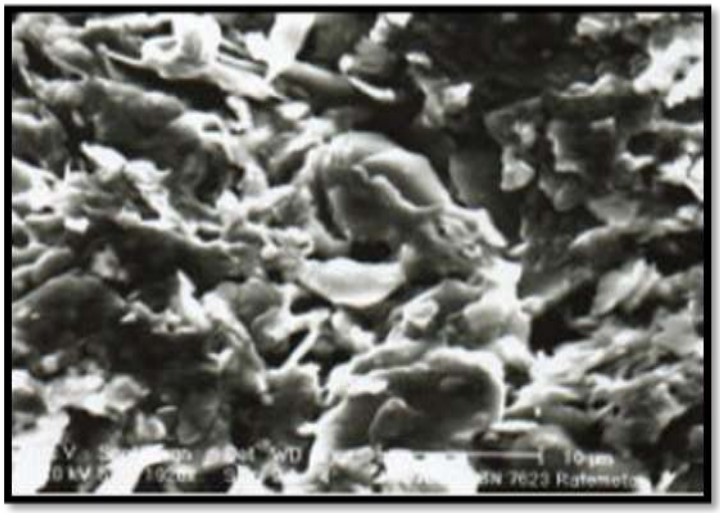
الشكل (III-16) : صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص2.

من خلال صورة المجهر الإلكتروني للقرص 3 نلاحظ أنّ حجم بعض الحبيبات يصل حتى $20\mu m$ ، وشكلها يوضح أنّ نموّها يكون على شكل طبقي في هذه العيّنة، كما أن هناك مناطق لامعة تدل على وجود بعض الأطوار الشائبة.



الشكل (III-17): صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص3 .

يوضح الشكل (III-18) أن حجم حبيبات القرص 4 يتراوح بين $10\mu m$ و $15\mu m$، مع ملاحظة أن هذه العيّنة أكثر كثافة من العينات السابقة، وأن الفراغات بين حبيباتها نقصت وأصبحت أضيق .

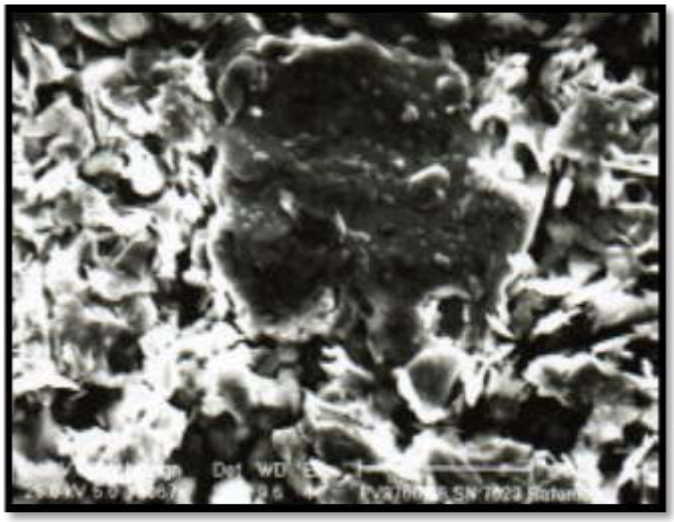


الشكل (III-18):صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص4.

يتبيّن من الشكل (III-19) أن حجم حبيبات العينة للقرص5 يتراوح بين $10\mu m$ و $20\mu m$ مع ملاحظة فراغات معتبرة بين هذه الحبيبات.

الشكل (III-19): صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص5.

الشكل (III-20) للقرص6 يوضح أن حجم الحبيبات يصل حتى$30\mu m$وذلك راجع في الأرجح إلى الزيادة المعتبرة لزمن المعالجة الحرارية (التلبيد) مع تحسّن الوصلات بين الحبيبات الأخرى.



الشكل (III-20): صورة توضيحية بالمجهر الإلكتروني للقرص 6.

III-4 نتائج قياس المقاومية الكهربائية :

أجريت قياسات المقاومية الكهربائية إنطلاقا من الأقراص 1، 2، 3،4، 5، 6 التي حضرت من المسحوق 1 بإستعمال طريقة الأسلاك الأربعة، في مجال تغيّر درجة الحرارة من 77K إلى غاية درجة حرارة المخبر، وذلك بإستعمال الآزوت السائل، و تُحسب درجة الحرارة الحرجة للعينة في حالة إستعمال الآزوت السائل بالمعادلة التالية [56]:

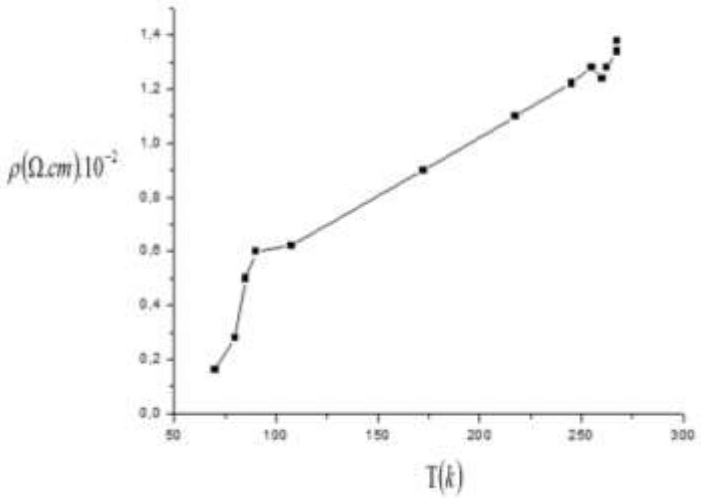
$$T_c = (\Delta T / 2) + 77 \qquad (1\text{-III})$$

$$\Delta T = (T_{c_{on}} - 77) \qquad (2\text{-III})$$

ΔT: عرض الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية.

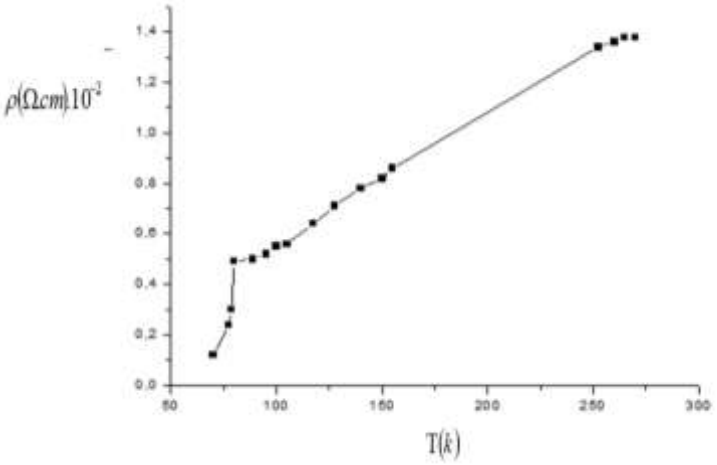
وقد أعطت هذه القياسات النتائج التالية:

يبين الشكل (III-21) منحنى ρ=f(T) للقرص1 أن سلوك العينة هو سلوك مادة فائقة الناقلية، وأن بداية الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية تكون عند $T_{c_{on}} = 89K$ وعرض انتقال قدره $\Delta T = 12K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 81K$.



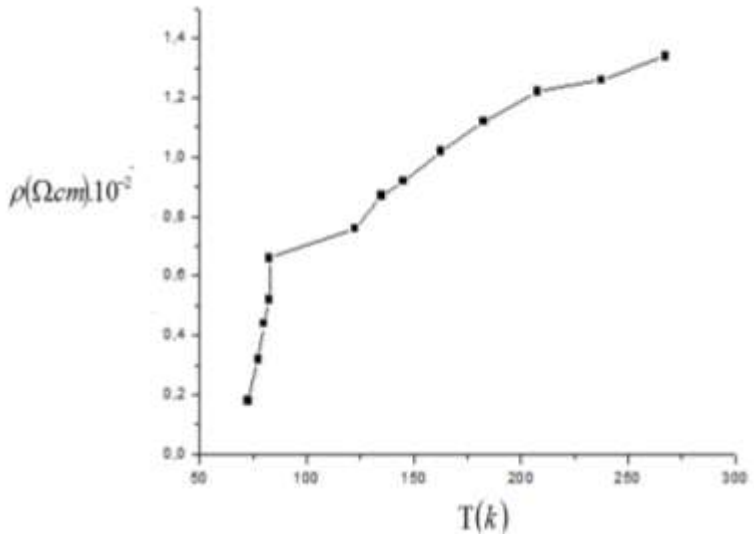
الشكل(III-21): منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 1 بدلالة درجة الحرارة.

يبين الشكل (III-22) منحنى ρ=f(T) للقرص 2 أن العينة فائقة الناقلية، وأن بداية الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة الناقلية تكون عند $T_{c_{on}} = 80K$ وعرض انتقال قدره $\Delta T = 3K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 78.5K$.



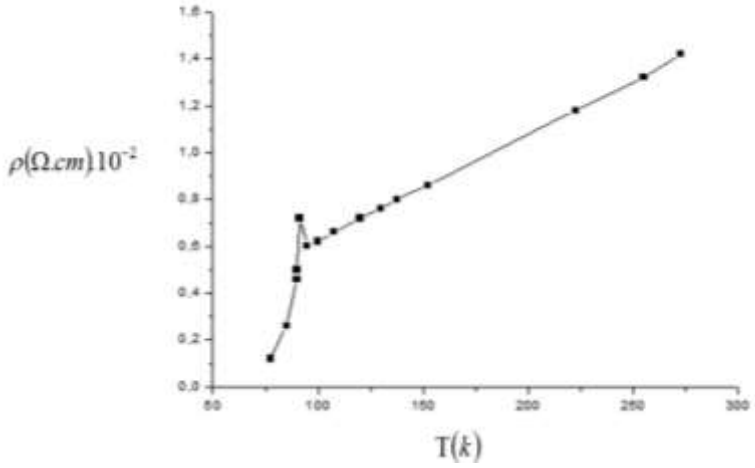
الشكل(III-22): منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 2 بدلالة درجة الحرارة.

يبين الشكل (III-23) منحنى ρ=f(T) للقرص3 بداية الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية تكون عند $T_{c_{on}} = 82.5K$ وعرض إنتقال قدره $\Delta T = 5.5K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 79.75K$ ، حيث نلاحظ أن الإنتقال يمتاز ببعض التموجات وهذا راجع أساسا للأطوار الشائبة الموجودة بالعينة والتي تُبينها صور الـ MEB، وكذلك لإنخفاض كثافة العينة الواضحة من خلال شدة القمم في المنحنى .



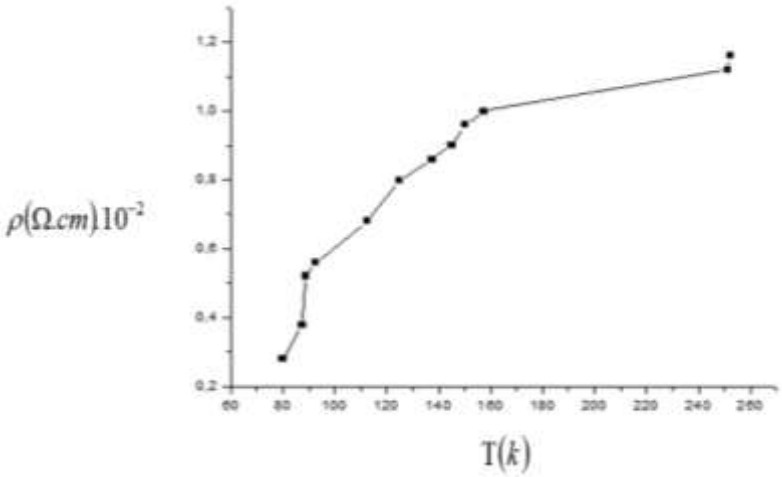
الشكل(III-23): منحنى المقاومية الكهربائية القرص 3 بدلالة درجة الحرارة.

يبين الشكل (III-24) منحنى ρ=f(T) للقرص4 بداية الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية تكون عند $T_{c_{on}} = 90K$ وعرض إنتقال قدره $\Delta T = 13K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 81.5K$.



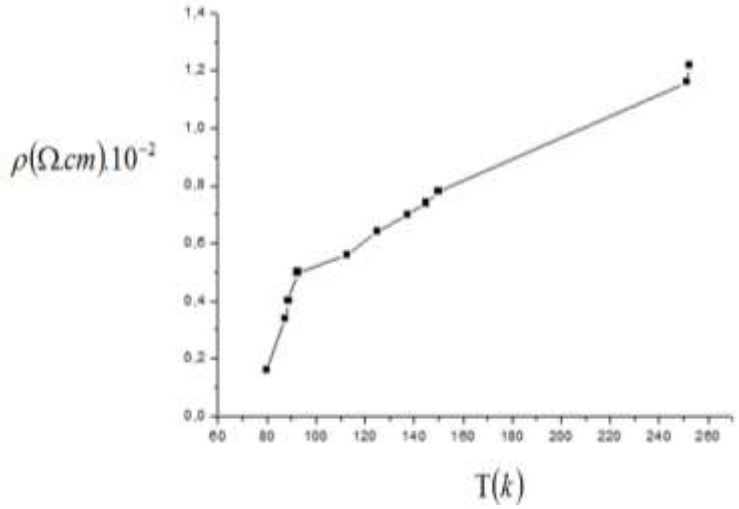
الشكل(III-24): منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 4بدلالة درجة الحرارة.

يبين الشكل (III-25) منحنى ρ=f(T) للقرص 5 بداية الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة الناقلية تكون عند $T_{c_{on}} = 88.75K$ وعرض إنتقال قدره $\Delta T = 11.75K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 82.8K$.



الشكل(III-25): منحنى المقاومية الكهربائية للقرص5 بدلالة درجة الحرارة.

يبين الشكل (III-26) للقرص 6 بداية الإنتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة تكون عند $T_{c_{on}} = 92.5K$ وعرض إنتقال قدره $\Delta T = 15.5K$ أي أن العينة تملك درجة حرارة حرجة $T_c = 84.75K$.



الشكل(III-26): منحنى المقاومية الكهربائية للقرص 6 بدلالة درجة الحرارة.

يمكن أن نلخص نتائج قياس المقاومية الكهربائية في الجدول التالي:

جدول (III-1): عرض الإنتقال ودرجات الحرارة الحرجة للأقراص .

العينة	عرض الانتقال(ΔT)	درجة الحرارة الحرجة(K)
القرص 1	12	81
القرص 2	3	78.5
القرص 3	5.5	79.75
القرص 4	13	81.5
القرص 5	11.75	82.8
القرص 6	15.5	84.75

يتبين من الجدول أعلاه ما يلي:

1. لجودة العينة تأثير مباشر على هيئة منحنى المقاومية الكهربائية.
2. تلعب كثافة العينة وحجم حبيباتها دورا كبيرا في تحديد درجة الحرارة الحرجة للعينة.
3. كلما كان زمن التلبيد أكبر زادت T_c .
4. لظروف التحضير تأثير كبير على خصائص فائقة الناقلية للعينة.

الخاتـمة العـامة

الخاتـمة العامة

في هذه المذكرة قمنا بدراسة اثر ظروف التحضير على الخواص البنيوية وفائقة الناقلية للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ، حيث استخدمنا في دراستنا لهذا المركب أطياف انعراج الاشعة السينية و صور المجهر الالكتروني الماسح و قياسات المقاومية الكهربائية. ومن خلال هذه التقنيات أكدنا طبيعة فائقة الناقلية للعينات المدروسة و ابرزنا مدى تأثير ظروف التحضير على البنية البلورية والمجهرية لها وعلى درجة الحرارة الحرجة لكل منها. وقد قسمنا دراستنا لهذا الموضوع على ثلاث فصول.

تناولنا في الفصل الاول تعريفات عامة حول المواد فائقة الناقلية وانواعها وذكرنا اهم الخصائص التي تمتاز بها والتعرف على خصائص البنية البلورية للمواد ذات درجات حرارة حرجة عالية وكذلك أهم تطبيقاتها .

في الفصل الثاني تم التعرف على اهم طرق التحضير لعينات المركب المدروس وعرضنا شرحا مفصلا لطريقة التفاعل في الحالة الصلبة التي حضرت بها العينات المدروسة للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ والتي تنقسم الى مرحلتين أساسيتين وهما مرحلة الكلسنة و مرحلة التلبيد، كما تم تقديم تقنيات التشخيص التي استعملت وهي إنعراج الأشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح و طريقة الأسلاك الأربعة لقياس المقاومية الكهربائية.

وفي الفصل الاخير توصلنا إلى إبراز الأثر الكبير لظروف التحضير على الخصائص الفيزيائية للعينات من خلال دراسة نتائج مختلف التقنيات المستعملة للتشخيص المتمثلة في انعراج الأشعة السينية والمجهز الالكتروني الماسح MEB و قياس المقاومية الكهربائية حيث تبين أن درجة حرارة وزمن كل من مرحلتي الكلسنة والتلبيد تلعب دورا كبيرا في الحصول على عينات أفضل جودة وتمتلك خصائص نقل جيدة، ففي مرحلة الكلسنة تبين أن هذه الأخيرة تكون أفضل عندما يكون الخليط الابتدائي على شكل مسحوق وأن أحسن الظروف في مرحلة الكلسنة هي $810°C$ خلال زمن قدره 15 ساعة، أما في مرحلة التلبيد فقد تبين أن تمديد الزمن أدى إلى الحصول على عينة ذات خصائص بلورية جيدة وكذلك درجة حرارة حرجة أكبر، ومكن من التخلص من الاطوار الشائبة في العينة.

وكنظرة مستقبلية نأمل بتحضير عينات مطعمة لنفس المركب بطرق تجريبية أخرى كطريقة محلول ـ هلام أو طريقة الرش، مع دراسة متعمقة للبنية البلورية لهذه العينات وكذلك إبراز أثر التطعيم على الخصائص الفيزيائية لمركبات العائلة Bi-Sr-Ca-Cu-O.

المـــراجـع

قائمة المراجع

المراجع باللغة الاجنبية:

[1] H.Kamerlingh Onnes, Leiden comm, 119b, 124c (1911).

[2] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei eintritt der Supraleitfähigkeit, Naturwissenschaften 21, (1933) P787–788.

[3] S.Stavrev, «Thèse de doctorat», École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2002).

[4] Guillaume Josse, FUTURA-Sciences Matiére, 04/07/2002.

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

[6] E.Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN,Basse Normandie (2003).

[7] R.C.Duckorth, « Contact ResistanceAnd Normal Zone Formation In Coated Yittrium Barium Copper Oxide Superconductors », University Of Wisconsin-Madison, (2001).

[9] Ph.Mangin, « Supraconductivité : un condensât de physique», Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).

[10] J.Bardeen, R.Kümmel and A.E.Jacobs, L.Tewordt, Phys.Rev 187, (1969) P556-569

[11] C.Caroli, P.G. de Gennes, J. Matricon, Phys.Rev.lett 9, (1964) P307-309.

[12] A.Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz 32, (1957).

[13] J.E.Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley, (2003).

[14]P.Christophe, « Thèse de doctorat », Université Joseph Fourier, Grenoble, (2003).

[15] M. Tinkaam, « Introduction to superconductivity », Ed-McGRAW-HILL Inc, (1996).

[16] I. Akhiezer, « Electromagnétisme et ondes électromagnétiques », Ed- Mir. Moscou, (1989) P308.

[17] C. Simon, « Les supraconducteurs à haute température critique », CRISMATISMRA , France (2000).

[18] J. D. Doss, " Engineer's guide to high temperature superconductivity ", Ed-john Willey .Son. Inc, (1989)P 50-55.

[19] B.D Josephson, Possible new effects in superconductive tunneling, Physics Letters, 1962.

[20] J.Rowell, High temperature Superconducti vity, Physics Today, Vol. 44, June 1991.

[21] F. Kazzoula, « Thèse de magister », Université de Constantine (1996).

[22] T. Leventouni and al, « High-Temperature Superconductors », Vol.1 Ed-DGM (1991) P245.

[23] Y. Matsui and al, « Studies of high temperature superconductors », Vol.5, Ed-Nova- Science (1990).

[24] E. Takayama Muromachi and al, Jap. J. Apll. Phys, 27, L365, (1988).

[25] D.Suchet, supraconductivité: un Résumé des theories, August 2013.

[26] X. S. Wu and J. Gao, Physica C 329, N°4, (2000) P285

[27] S. S. P. Parkin and al, Phys.Rev.Lett.61, (1988) P750.

[28] R. M.Hazen and al, Phys.Rev.Lett.60, (1988) P1657.

[29] H. W. Zandbergen and al, Nature.332, (1988) P 620.

[30] J. Gopalakrishnan, Studies of high temperature superconductors , Nova-Science, (1990) P 157.

[31] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and J. Chenavas, Studies of high Temperature Superconductors, Vol.2, Ed-Nova – Sciences, (1990)P 181.

[32] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. Van Tandeloo, physica C.168 , (1990) P426.

[33] A. A. Odintsov and al, Int. J. Mod. Phys .B. Vol.8, N°17, (1994) P22-93.

[34] B. Jayaram and al, Phys.Rev. B45, (1992) P13.

[35] P. Strobel, J. C. Tolédano, D. Morin, J. Schneck, G. Vacquier, O. Monnereau, J. Primot and T. Fourier, Physica C.201, (1992) P27.

[36] R. Somasundaram and L. E. Toth, Journal of Applied Physics. 47, (1976) P46-56.

[37] J. SCHLESINGER et al. Phys. Rev. Lett, 65, 1990 P801.

[38] M. Tinkaam, « Introduction to superconductivity », Ed-McGRAW-HILL Inc, (1996).

[39] Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, (1995) p 111-356.

[40] Pablo Esquinazi, Advanced Materials, (2014).

[41] Japan Railway, Transport Review, 25 Octobre 2000.

[42] J. Kase and N. Irisawa, Appl.Phys.Lett.56, (1991) P970.

[43] I. Shimono and Y. Hamaguchi, J.Ceram.Soc.Jpn. Vol.101, (1993) P10-18.

[44] J. Benard, " METALLURGIE GENERALE ", Ed-Masson et Cie, (1969) P538.

[45] S. A. Seddiqi, B. Akhtar, Int. J. Modern. Phys B. Vol 9, N°28, (1995) 3697.

[46] H. M. Jang and J. H. Moon, J. Mater. Res, Vol.6, N°5, (1991) P916.

[47] H. Maeda, Y. Tanaka and T. Asano, Jpn. J. Apll. Phys, Vol.27, L209 (1988).

[48] F.Hatert, "complements de crystallographic", university de liege , 2013.

[49] ICDD JCPDS-International Center for Diffraction Data (1997).

[50] D.J.C.Walker, J.R.Cooper, Phys.Rev.B 5, (1995)115 653-15 656.

[51] L. Beaunier, « Surfaces, Interfaces et films minces", Ed-DUNOD, (1990) P66.

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

[54] M. A. Tupta, Measuring the reasistivity of Bulk materials, Electronic Engineering Times Europe , January (2011) P21-22.

[55] J.G. Bernodz, K.A. Muller, Physica. B 64, (1986) P189.

[56] A. Sattar & al, Physica C, Superconductivity, (1996) P266-335.

[57] J. Gopalakrishnan, " Studies of high temperature superconductors ", Nova-Science, (1990) P157.

[58] N. Menguy, Microscopie électronique, Univ Paris 7 Diderot, 2013.

[58] Jacky Ruste, La Microscopie Electronique à Balayage, GN-MEBA -EDP Sciences, 2008

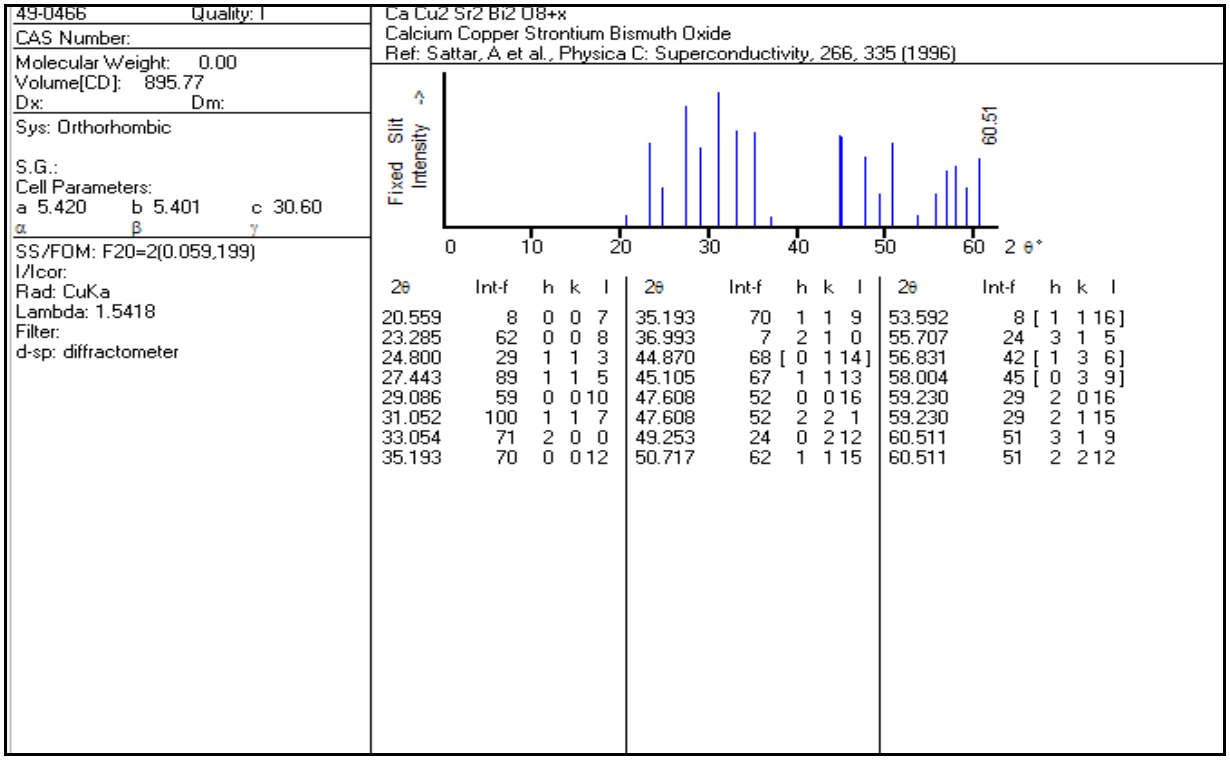
المراجع باللغة العربية:

[8] د. ناصر صالح الزايد، مجلة علم المواد، العدد 27، نوفمبر1998،ص 41-44.

[53] علاء النعيمي وآخرون، الفيزياء التطبيقية الحديثة ، دار الجيل للطبع والنشر والتوزيع، (2005).

الملاحق

- **الملحق A:**



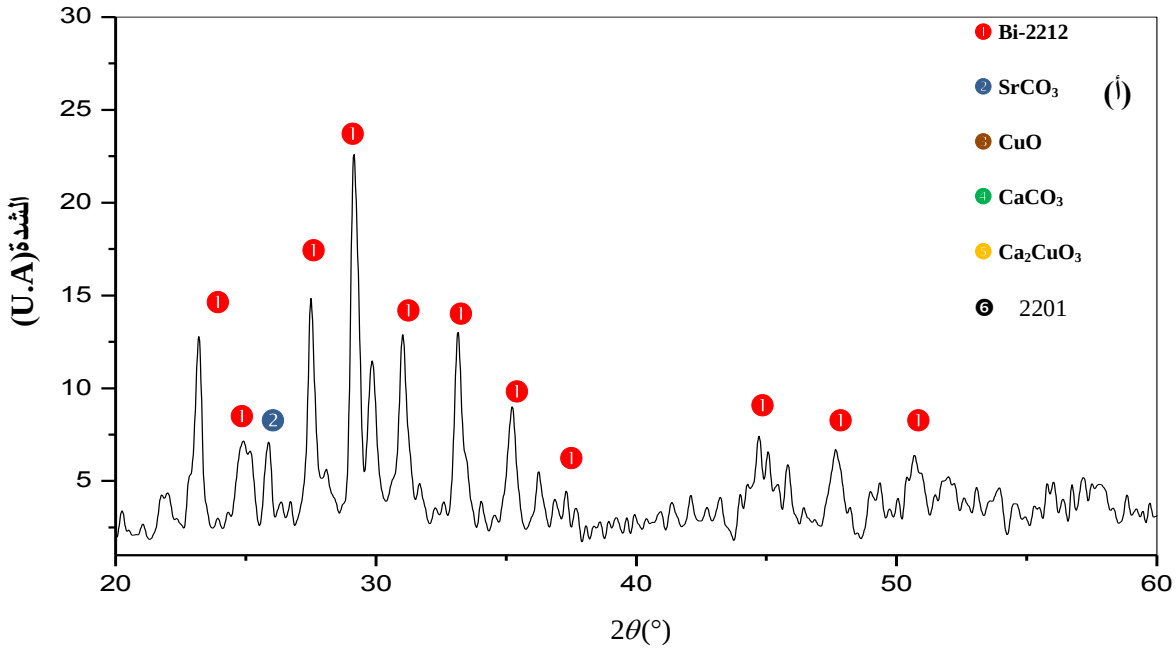
49-0466 Quality: I
CAS Number:
Molecular Weight: 0.00
Volume[CD]: 895.77
Dx: Dm:
Sys: Orthorhombic
S.G.:
Cell Parameters:
a 5.420 b 5.401 c 30.60
α β γ
SS/FOM: F20=2(0.059,199)
I/Icor:
Rad: CuKa
Lambda: 1.5418
Filter:
d-sp: diffractometer

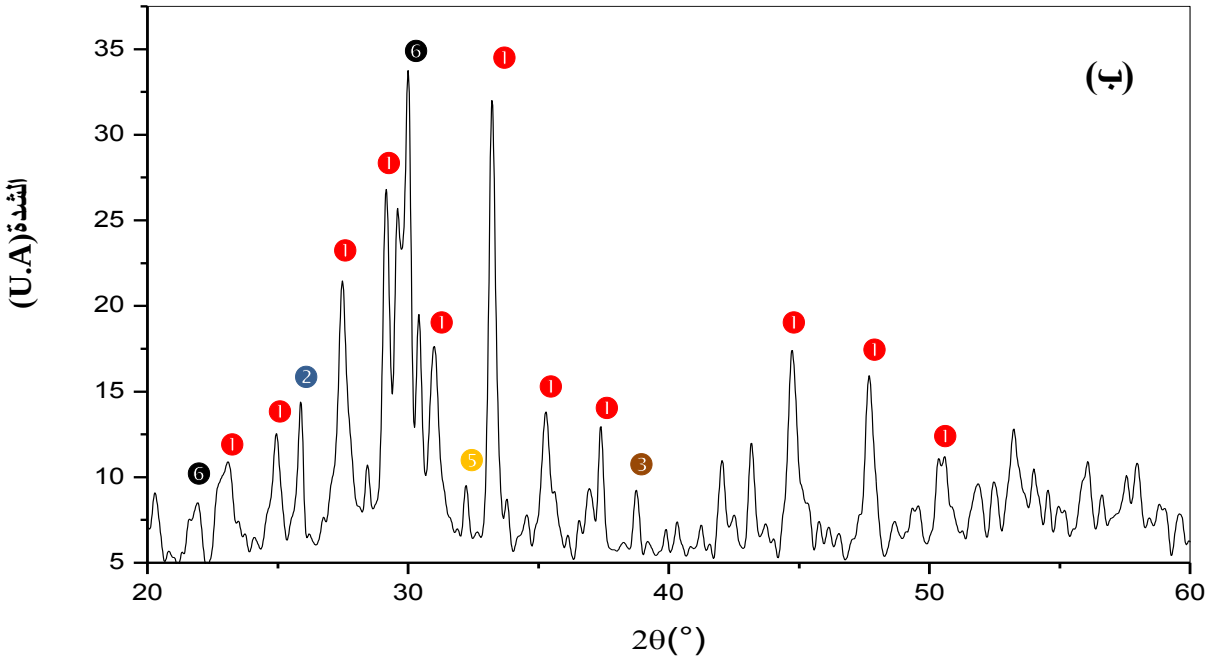
Ca Cu2 Sr2 Bi2 O8+x
Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Ref: Sattar, A et al., Physica C: Superconductivity, 266, 335 (1996)

2θ	Int-f	h	k	l
20.559	8	0	0	7
23.285	62	0	0	8
24.800	29	1	1	3
27.443	89	1	1	5
29.086	59	0	0	10
31.052	100	1	1	7
33.054	71	2	0	0
35.193	70	0	0	12
35.193	70	1	1	9
36.993	7	2	1	0
44.870	68	[0	1	14]
45.105	67	1	1	13
47.608	52	0	0	16
47.608	52	2	2	1
49.253	24	0	2	12
50.717	62	1	1	15
53.592	8	[1	1	16]
55.707	24	3	1	5
56.831	42	[1	3	6]
58.004	45	[0	3	9]
59.230	29	2	0	16
59.230	29	2	1	15
60.511	51	3	1	9
60.511	51	2	2	12

الشكل(1-A): بطاقة البيانات PCPDFWIN للطور Bi-2212

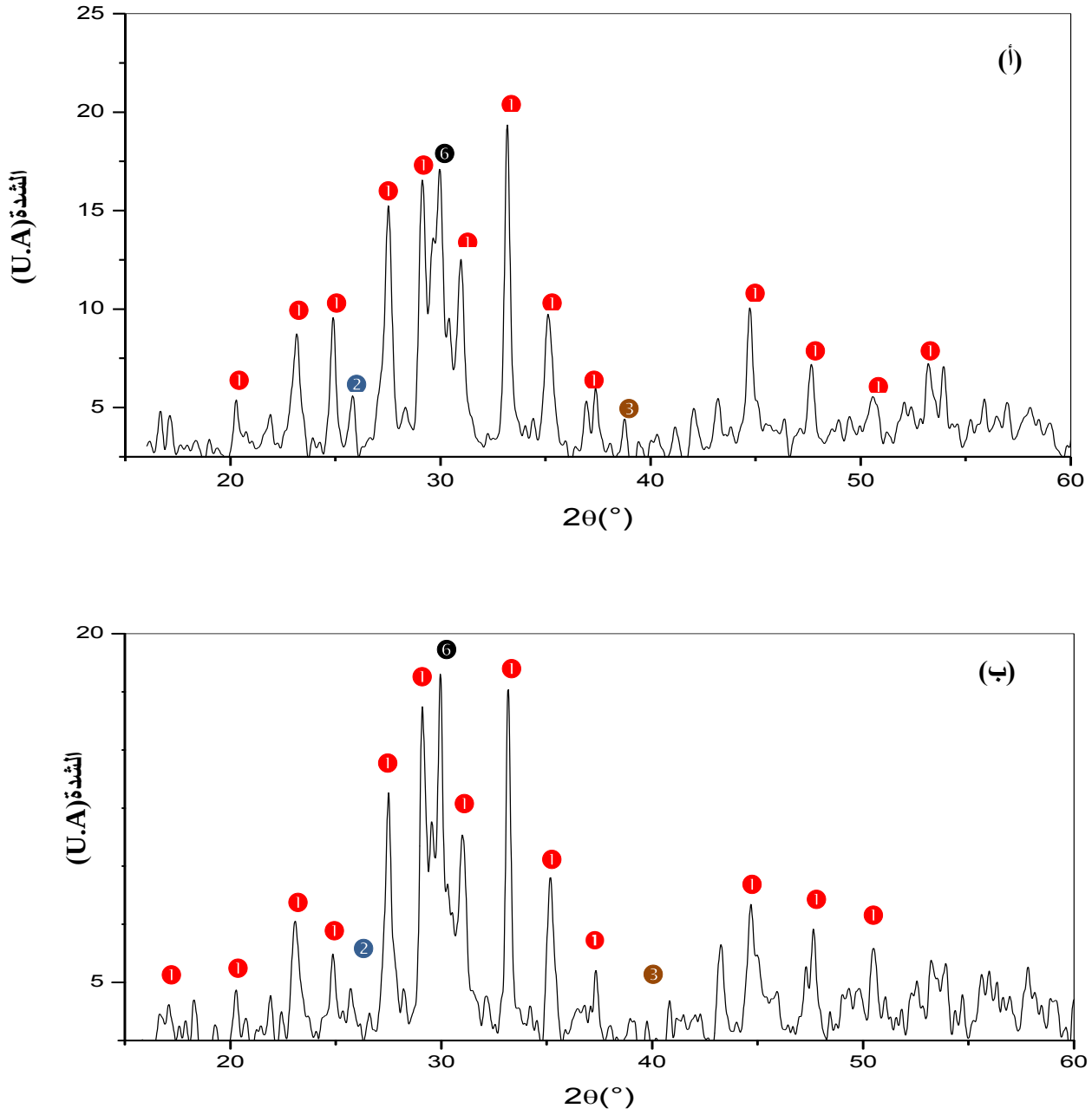
- **الملحق B :**





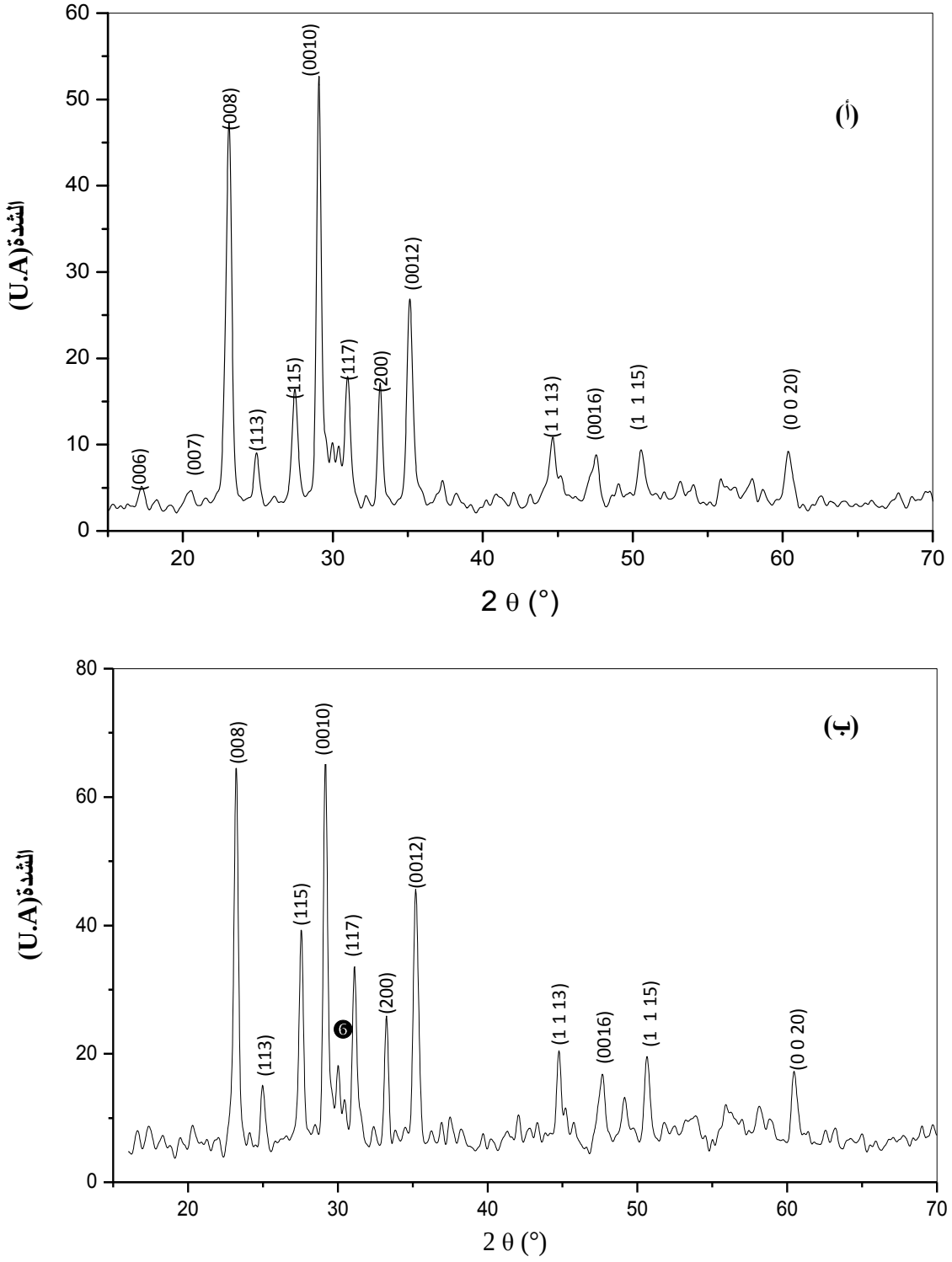
الشكل (B-1): (أ): طيف الانعراج للمسحوق 1 المكلسن عند $810^{\circ}C$ خلال $15h$.

(ب): طيف الانعراج للمسحوق 2 المكلسن عند $820^{\circ}C$ خلال $15h$.



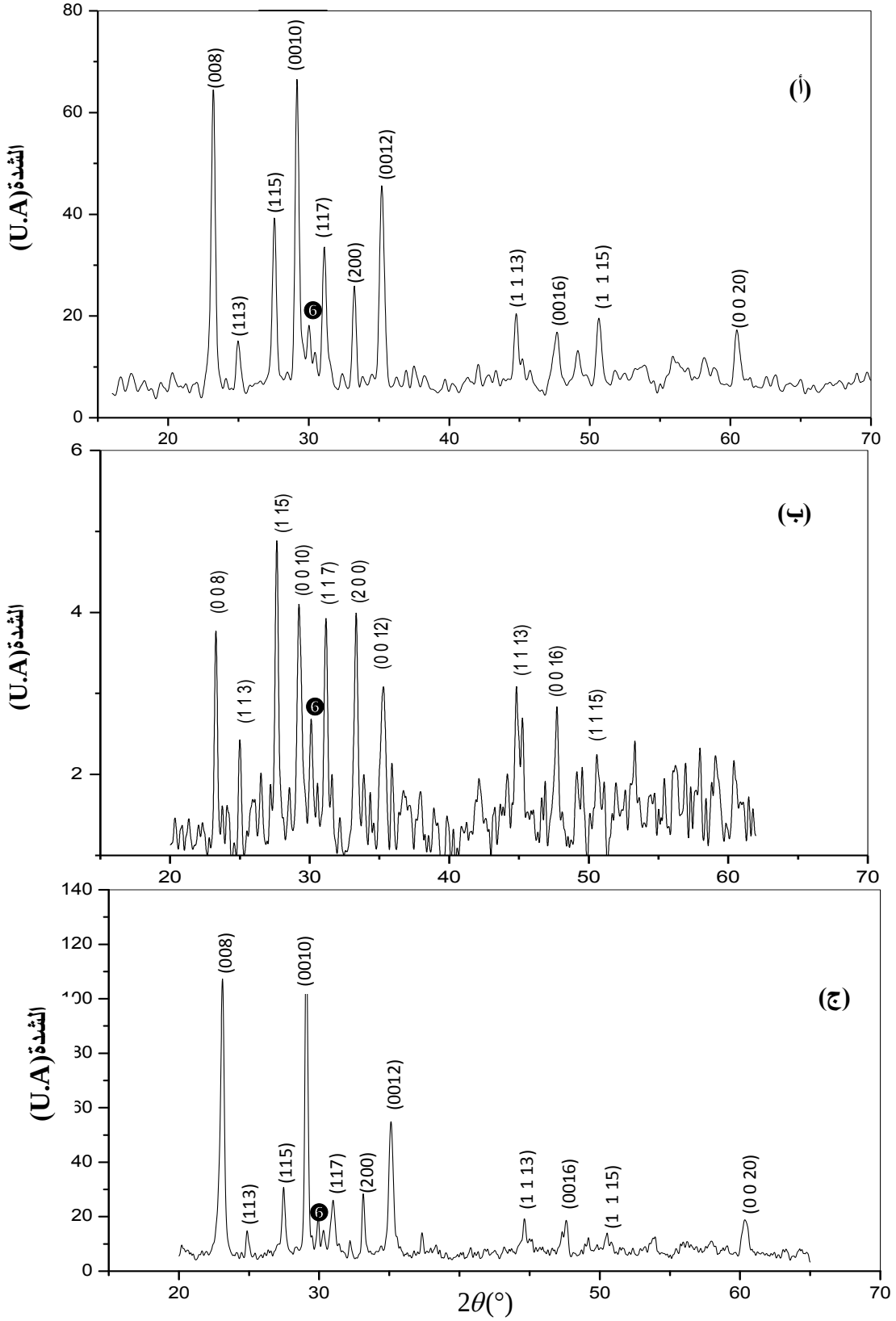
الشكل (2-B):(أ): طيف الانعراج للمسحوق 3 المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص المكلسن عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$.



الشكل (B-3): (أ): طيف الانعراج للقرص 1 الملبّد عند $835^{\circ}C$ خلال $10h$.

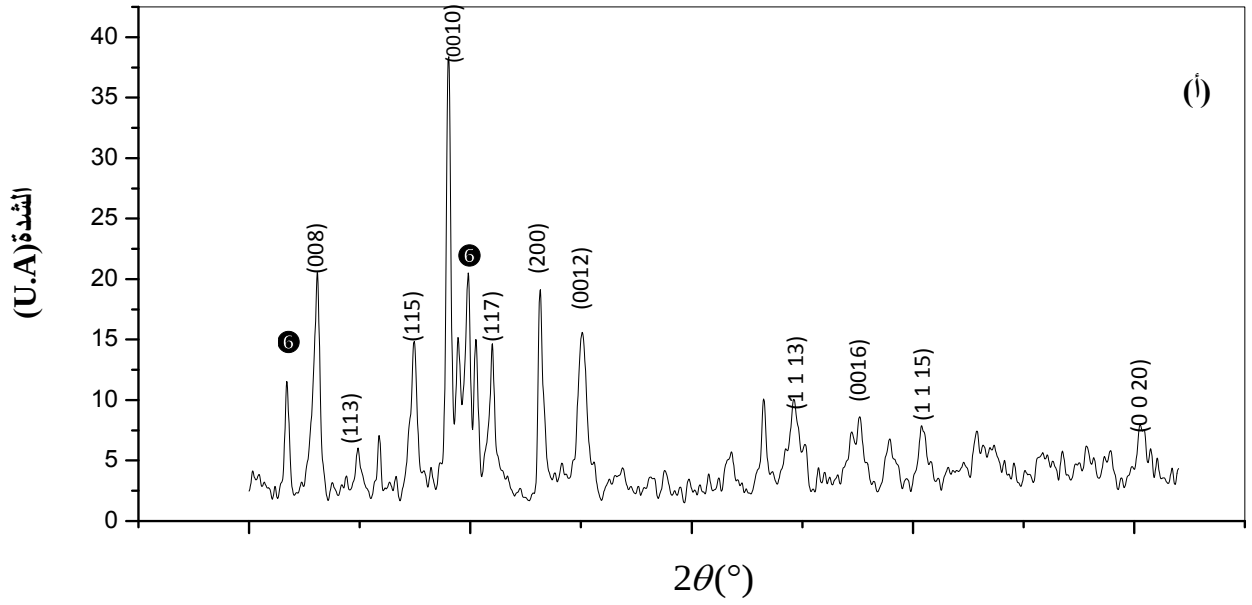
(ب): طيف الانعراج للقرص 2 الملبد عند $835^{\circ}C$ خلال $15h$.

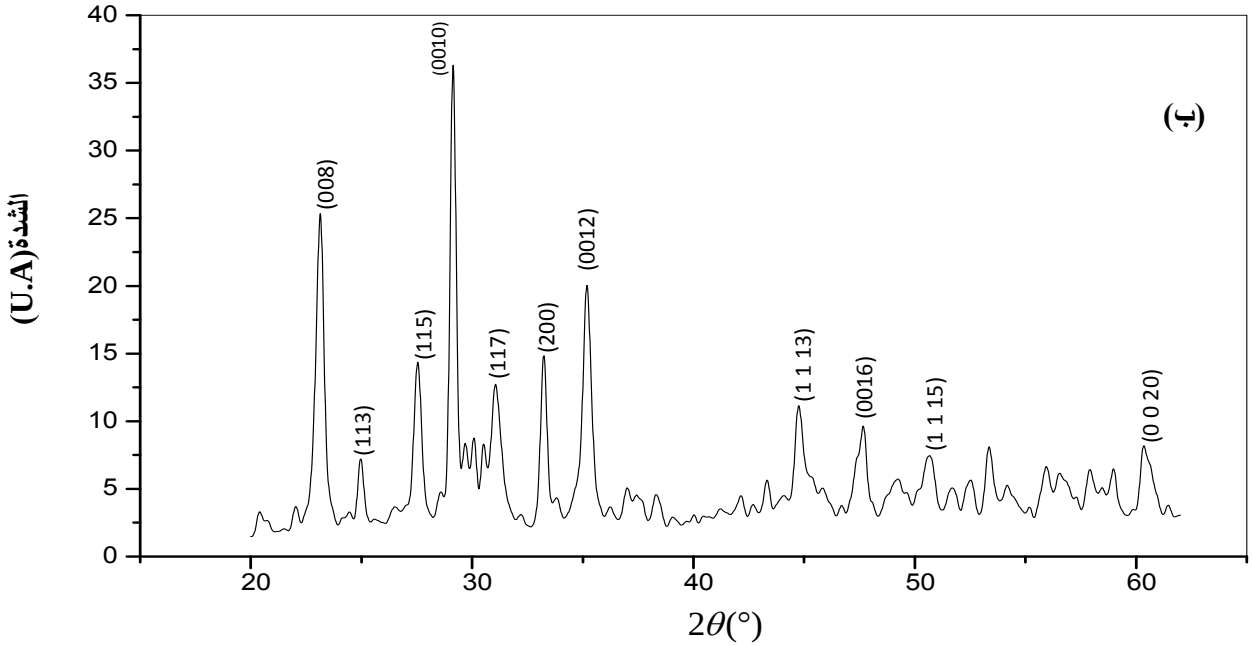


الشكل(B-4): (أ): طيف الانعراج للقرص 2 الملبد عند $835^{\circ}C$ خلال $15h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص 3 الملبد $850^{\circ}C$ خلال $15h$.

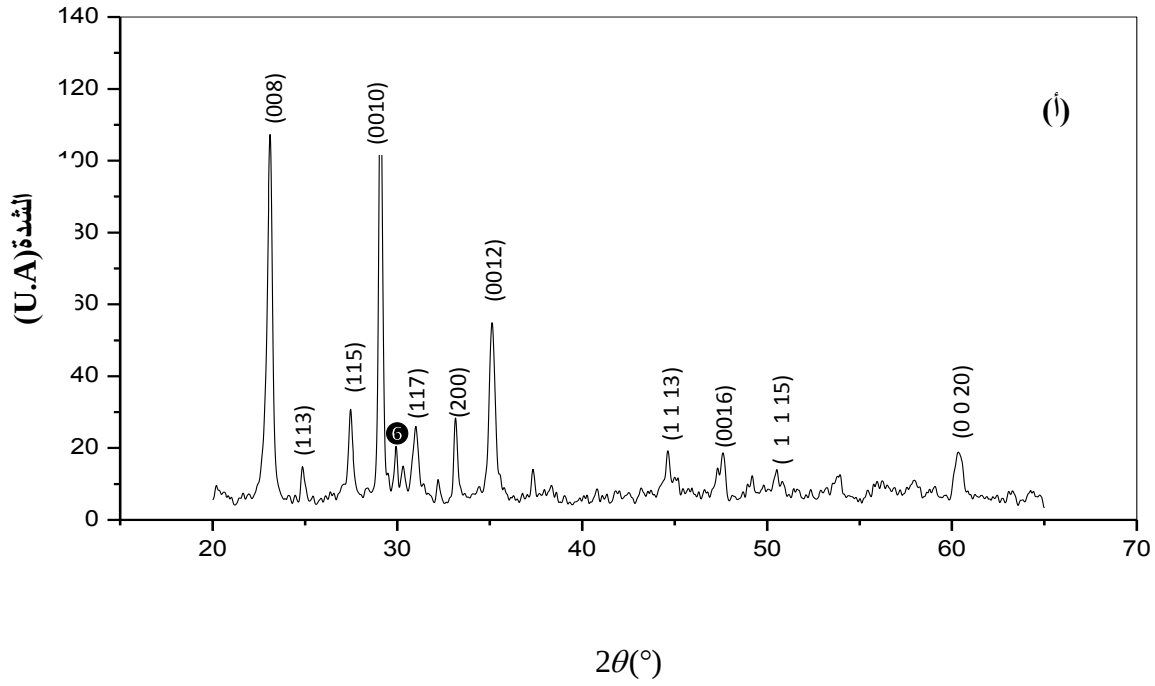
(ج): طيف الانعراج للقرص4 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

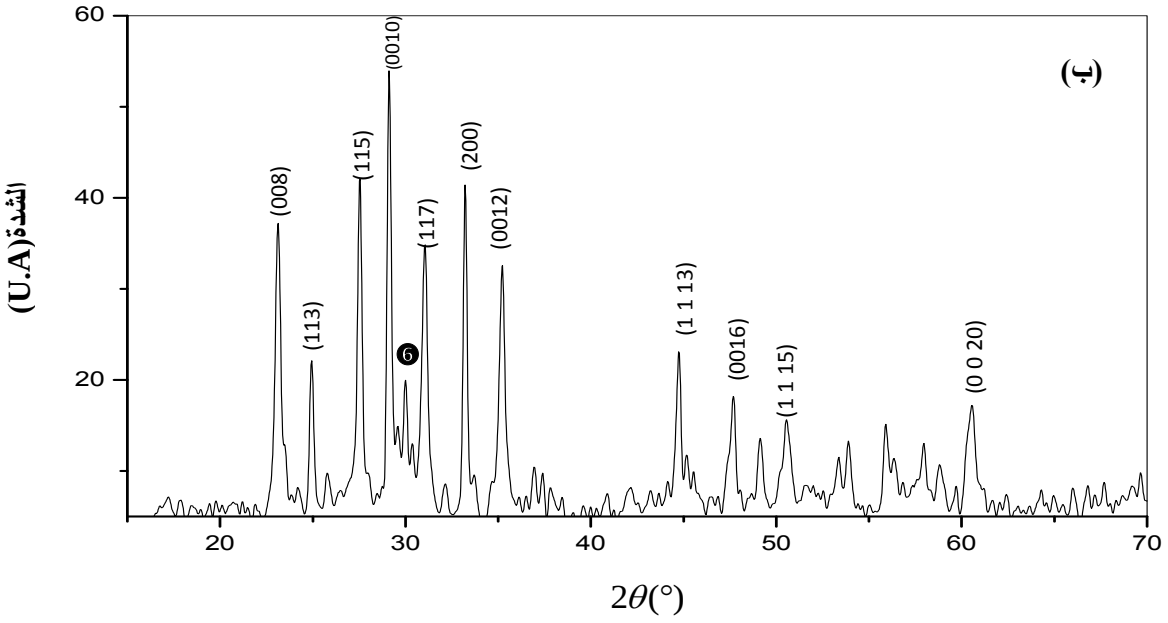




الشكل (5-B) : (أ): طيف الانعراج للقرص5 الملبد عند $820^{\circ}C$ خلال $60h$.

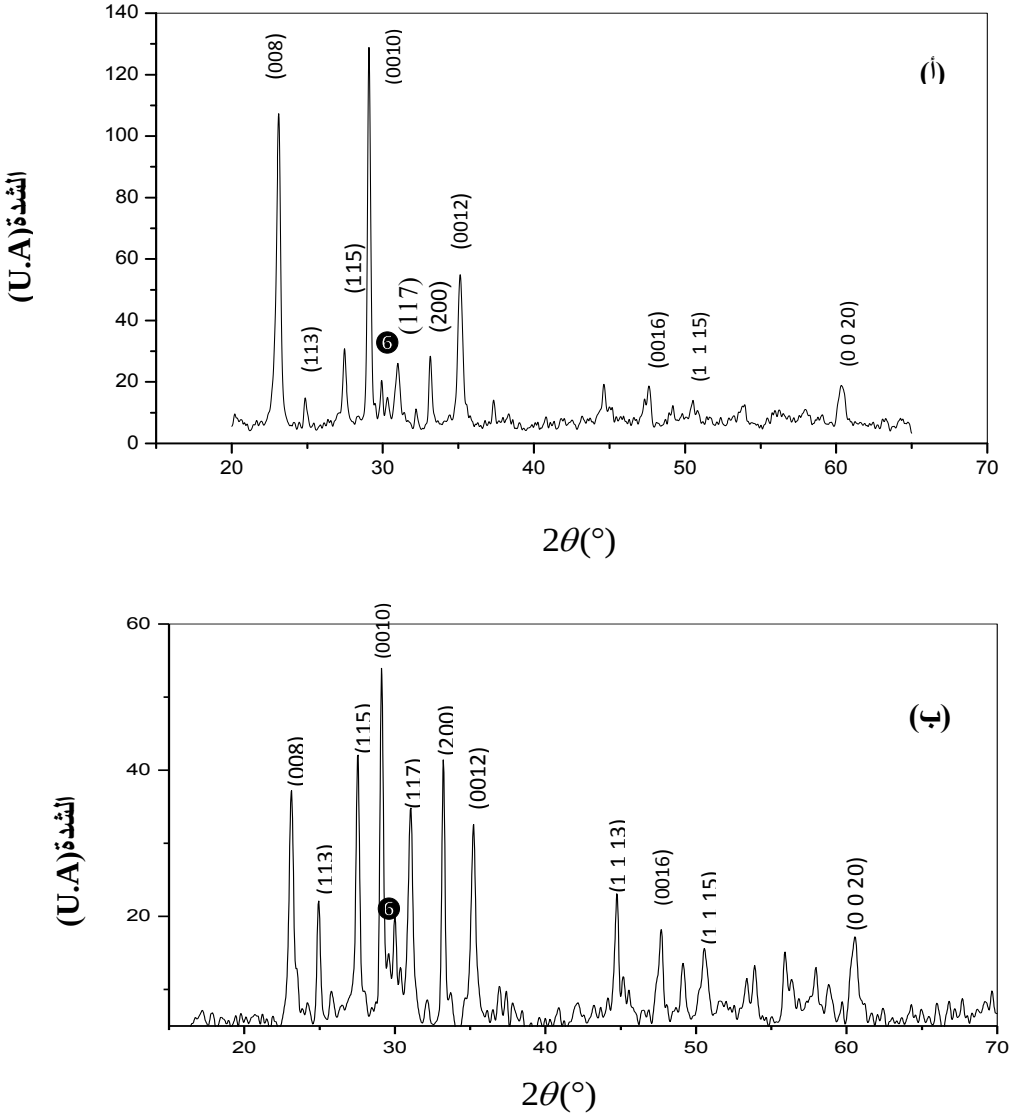
(ب): طيف الانعراج للقرص 6 الملبد عند $820^{\circ}C$ خلال $72h$.



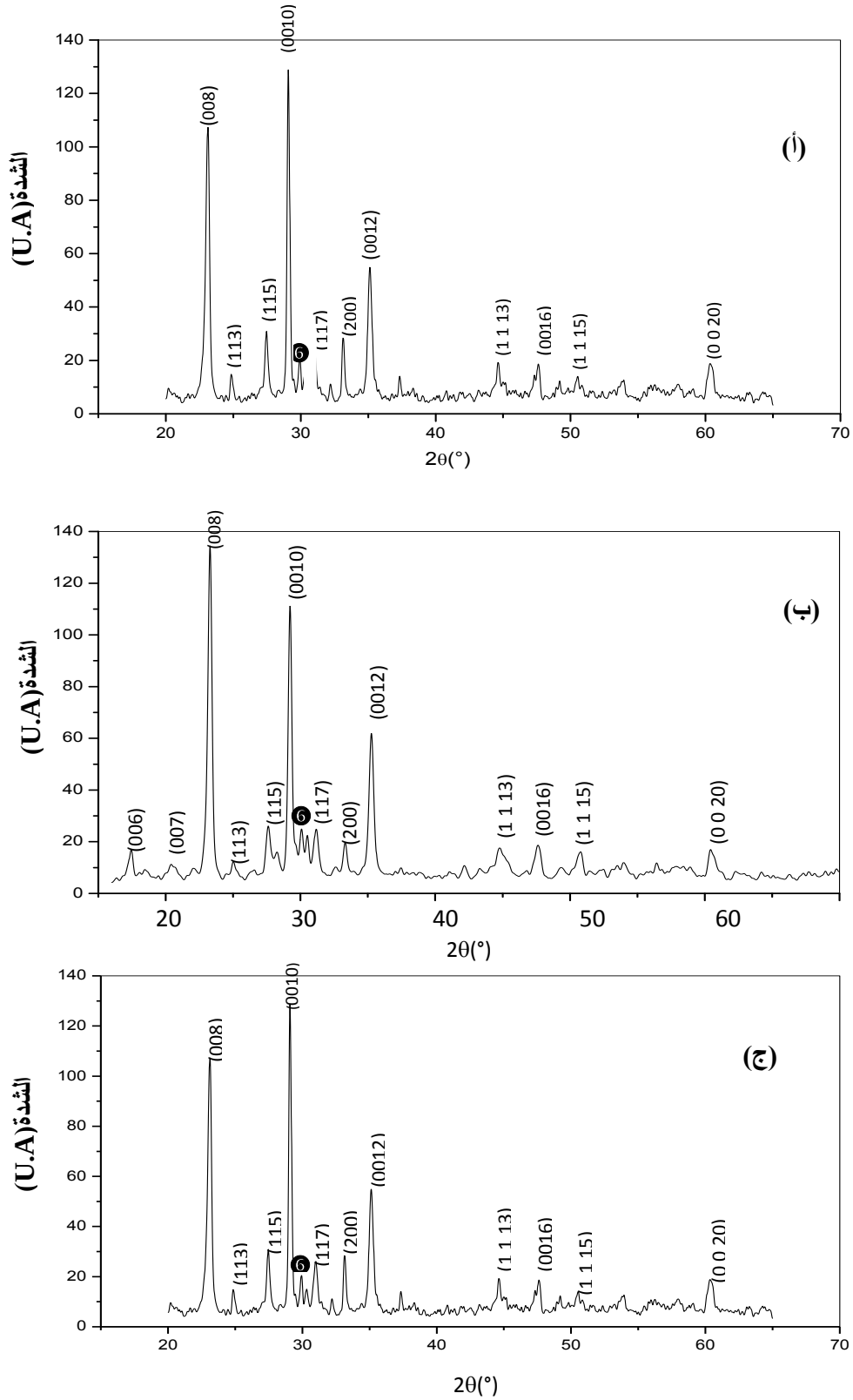


الشكل (B-6): (أ):طيف الانعراج للقرص4 الملبد عند $840\,^{\circ}C$ خلال $15h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص7 الملبد عند $840\,^{\circ}C$ خلال $15h$.



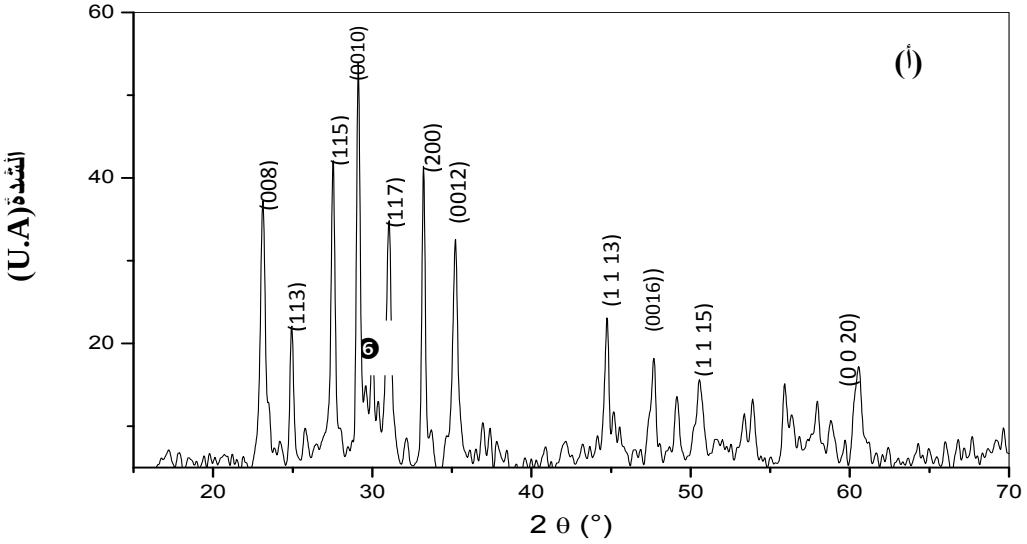
الشكل (B-7): (أ) : طيف الانعراج للقرص 1 الملبّد $835^{\circ}C$ خلال $10h$.
(ب): طيف الانعراج للقرص 8 الملبد عند $800^{\circ}C$ خلال $10h$.

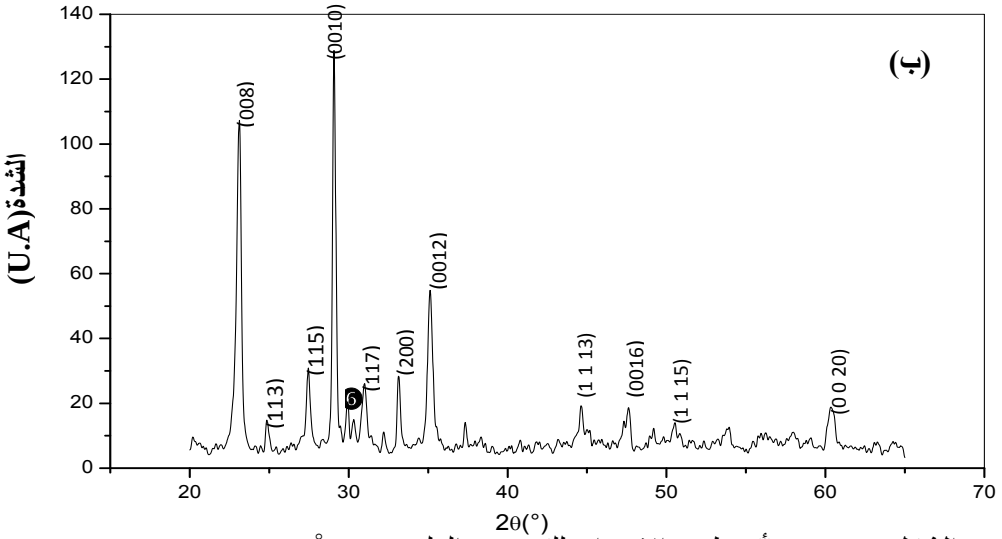


الشكل (B-8): (أ): طيف الانعراج للقرص4 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص7 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

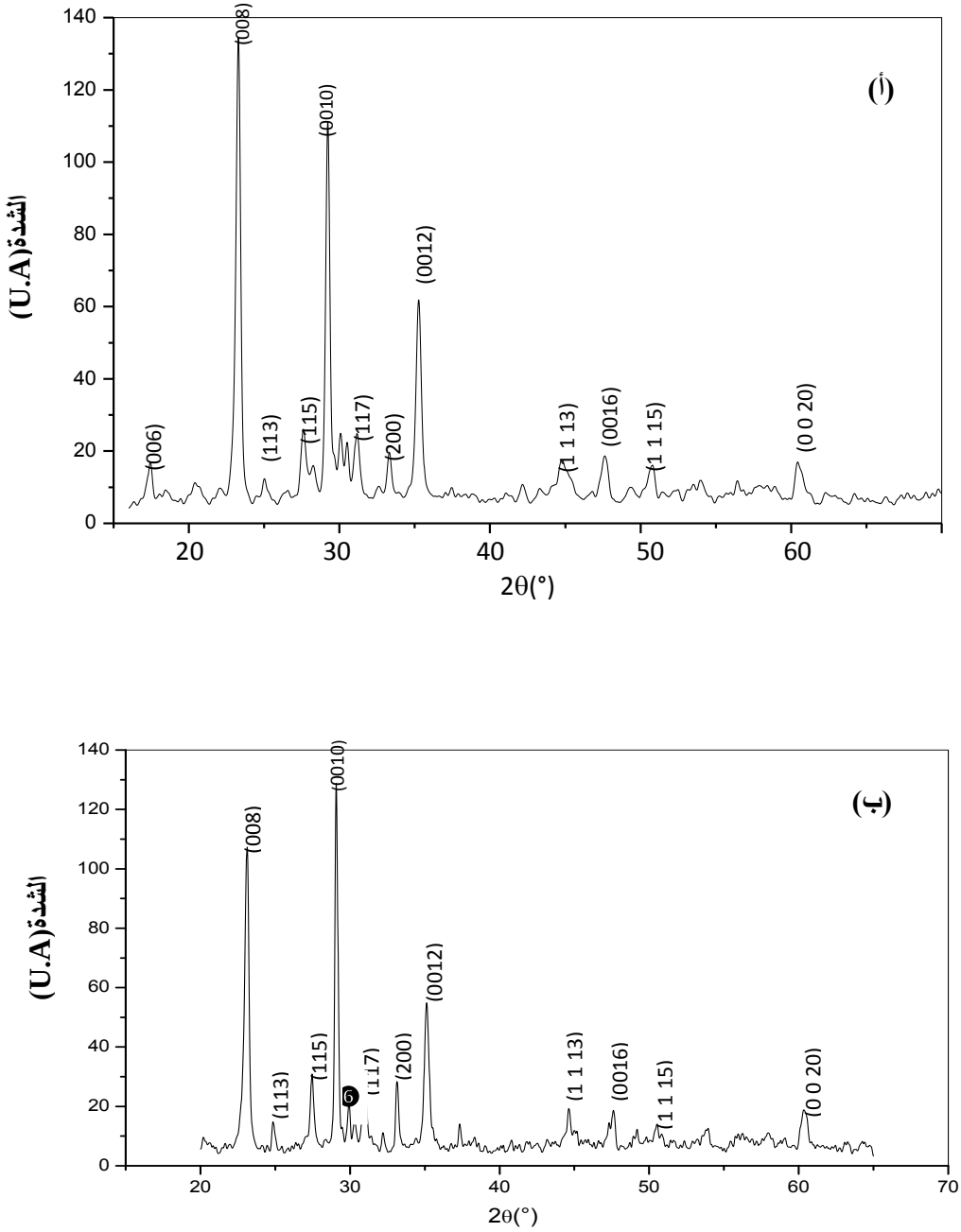
(ج): طيف الانعراج للقرص 10 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.





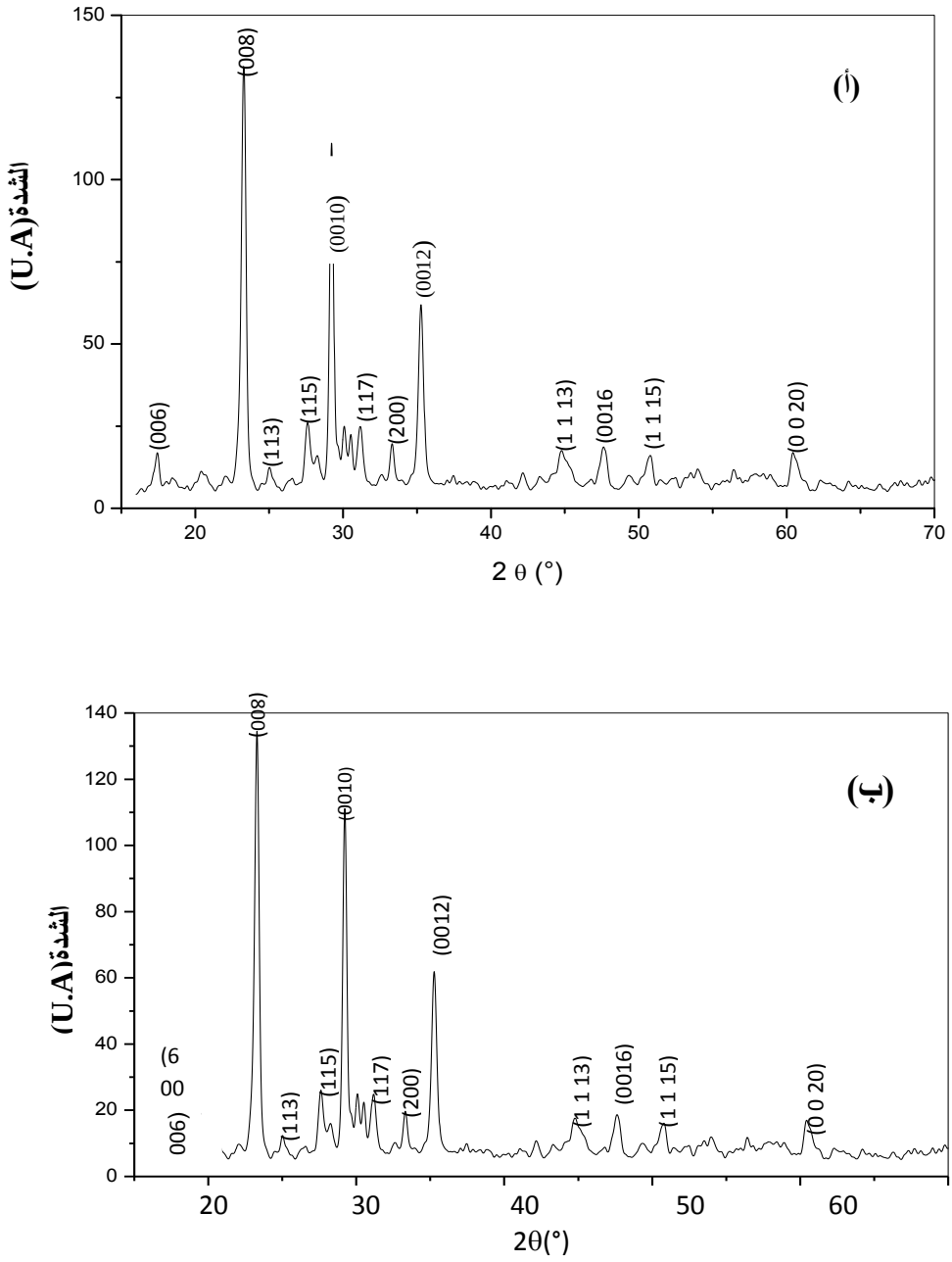
الشكل (B-9) : (أ): طيف الانعراج للقرص7 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص 10 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.



الشكل (B-10): (أ): طيف الانعراج للقرص 9 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $10h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص 10 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $15h$.



الشكل (B-11): (أ): طيف الانعراج للقرص 8 الملبد عند $800^{\circ}C$ خلال $10h$.

(ب): طيف الانعراج للقرص 9 الملبد عند $840^{\circ}C$ خلال $10h$.

الملخص:

يتلخص عمل هذه المذكرة في دراسة مدى تأثير ظروف التحضير من درجة حرارة ومدة المعالجات الحرارية على الخصائص البنيوية وفائقة الناقلية للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ انطلاقا من نتائج انعراج الأشعة السينية وصور المجهر الالكتروني الماسح بالإضافة إلى قياسات المقاومية الكهربائية لعينات حُضرت بإستعمال طريقة التفاعل في الحالة الصلبة. أظهر تحليل النتائج أن تغيير درجة الحرارة ومدة المعالجات الحرارية في مرحلة الكلسنة والتلبيد له تأثير ملحوظ على جودة العينة النهائية وعلى بنيتها المجهرية وكذلك على مقاوميتها الكهربائية وأيضا على درجة حرارتها الحرجة. وقد توصلنا إلى أن الكلسنة في 810°C خلال 15 ساعة متبوعة بتلبيد طويل لمدة 72 ساعة يمكّن من الحصول على عينات الطور Bi-2212 بجودة جد مقبولة بحيث بلغت درجة الحرارة الحرجة لهذه العينات 84.75K وهي قيمة قريبة جدا من درجة الحرارة الحرجة المثالية لهذا الطور التي تقدر بـ 85K.

الكلمات المفتاحية :الطور Bi-2212، النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية التفاعل فى الحالة الصلبة، النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Résumé :

Le travail de ce mémoire se résume à l'étude de l'effet des conditions de préparation tels que la température et la durée des traitements thermiques sur les propriétés structurales et supraconductrices du composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ à partir des résultats de la DRX, les photographies du MEB ainsi des mesures de résistivité électrique pour des échantilons préparés par la méthode de la reaction à l'état solide. Les Résultats ont révélé que le changement de la température et de la durée de traitement thermique de la calcination et de frittage a un effet significatif sur la qualité, la microstructure, la valeur de la résistivité électrique ainsi sur la température critique de l'échantillon final. On a pu à la fin trouver que la calcination à 810°C pendant 15 heures suivie par un long frittage pendant 72 heures donnent un échantillon d'une qualité très acceptable, ayant une température critique de 84,75K qui est très proche de la valeur idéale de la phase Bi-2212 qui vaut 85K.

Mots Clés: Phase Bi-2212, Supraconducteurs à haute température critique Réaction à l'état solide, Système Bi-Sr-Ca-Cu-O.