رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد الطالبتين :

قادي ماريه

مسعودي الزهرة

الموضوع:

تحضير بطريقة محلول–هلام الطور فائق الناقلية Bi-2212 المطعّم بعنصر التنغستن ودراسة خواصه البنيوية

نوقشت يوم: 31 / 05 / 2026

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

د. غاني ريحية	أستاذ محاضر (أ)	رئيسا	جامعة الوادي
أ.د. محمد الصادق محبوب	أستاذ تعليم عالي	مناقشا	جامعة الوادي
د. مراد ميموني	أستاذ محاضر (أ)	مؤطرا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي: 2026/2025

أنجز هذا العمل بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ ﴾

أُهدي هذا النجاح لنفسي أولا ثم إلى كل من سعى معي لإتمام هذه المسيرة دمتم لي سنداً .

إلى من لا ينفصل إسمه عن إسمي ذلك الرجل العظيم إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة، وإلى كل من غرس في روحي مكارم الأخلاق

" والدي الغالي"

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها إلى من كان دعاؤها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي، قدوتي و معلمتي الاولى و صديقة أيامي

"والدتي الحنونة"

إلى ضلعي الثابت و أمان أيامي إلى ملهمي نجاحي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا خير معين إلى قرة عيني

"أخواتي – أخواني"

لكل من كان عونا و سندا في هذا الطريق .... للأصدقاء الأوفياء ورفقاء السنين لأصحاب الشدائد والازمات

إلى من افاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة

.....إليكم عائلتي .....

أهدي هذا العمل لا كخاتمة بل كبداية لما هو افضل و أجمل بإذن الله

شكر وعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين. أما بعد، يطيب لنا أن نتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذنا المشرف الفاضل **ميموني مراد**، الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته الحكيمة ونصائحه القيمة التي كانت السند لإتمام هذا العمل.

كما نتوجه ببالغ التقدير والاحترام إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة لقبولهم تقييم هذا البحث وتصويبه، ونخص بالذكر رئيسة اللجنة الدكتور **غاني ريحية** ، والأستاذ المناقش الأستاذ الدكتور **محبوب محمد الصادق**

وفي هذا السياق، نتوجه بعبارات الشكر والتقدير لمدير مخبر LEVRES الأستاذ الدكتور **محبوب محمد الصادق** على حسن استقباله وترحيبه بنا في المخبر طيلة فترة إنجاز البحث، وللمهندس **القدير قدة عثمان** على مساعدته القيمة.

كما نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى **الأستاذ خرفي** من جامعة هواري بومدين باب الزوار- الجزائر العاصمة، على دعمه وتعاونه القيّم. ولا يفوتنا أن نعبر عن امتناننا **لتقنيي مخبر الأشعة تحت الحمراء بقسم الكيمياء** على ما قدموه من تسهيلات ومساعدات تقنية أسهمت في إنجاز هذا العمل.

ختاماً، نتوجه بعبارات التقدير والشكر إلى الزميلة طالبة الدكتوراه **رابحي شيماء** على ما قدمته لنا من مساعدة لإنجاز هذا العمل.

إلى كل هؤلاء، وإلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إخراج هذا العمل إلى النور، سائلين المولى عز وجل التوفيق والسداد.

فهرس المحتويات

الإهداء	I
شكر وعرفان	II
فهرس المحتويات	III
قائمة الوثائق	VI
قائمة الجداول	VIII
فهرس الرموز والمصطلحات	IX
المقدمة العامة	1
مراجع المقدمة العامة	2
الجزء النظري	3
الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها	
I-1مقدمة	5
I-2 تاريخ النواقل الفائقة	5
I-3 مفهوم النواقل الفائقة	7
I-3-1 تفسير الظاهرة	7
I-3-2 خصائص المواد الفائقة	8
I-3-2-1الخصائص الكهربائية	8
I-3-2-2 الخصائص المغناطيسية (المغنطة)	8
I-3-2-3 المقادير الحرجة	9
I-3-2-3-1 درجة الحرارة الحرجة T_c	10
I-3-2-3-2 الحقل المغناطيسي الحرج H_c	10
I-3-2-3-3 كثافة التيار الحرج J_c	11
I-3-2-3-4 السطح الحرج S_c	11
I-4 أنواع النواقل الفائقة	11
I-4-1 النواقل الفائقة من النوع الأول	12
I-4-2 النواقل الفائقة من النوع الثاني	12
I-4-2-1 بنية الدوامات	13
I-4-2-2 تثبيت الدوامات	15
I-5 أهم نظريات النواقل الفائقة	16
I-5-1 نظرية الإخوة لندن	16
I-5-2 نظرية غانزبورغ- لندو	17
I-5-2-1مسافة التوافق ξ	17
I-5-2-2 عمق الإختراق λ_1	18
I-5-3 نظرية BCS	19
I-6 النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية (HTCS)	21
I -7 تطبيقات النواقل الفائقة	22
I -7-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية	22
I -7-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية	24
I-8 مركبات النظام Bi- Sr-Ca -Cu-O	24
I -8-1 البنية البلورية للطور Bi -2212	26
I -8-2 أثر التطعيم على البنية البلورية Bi -2212	26
I-9 الخاتمة	27

مراجع الفصل الأول	28
الفصل الثاني: تحضير العينات وطرق تشخيصها	
II-1 المقدمة	34
II-2 طرق تحضير عينات النظام BSCCO	34
II-2-1 تقنية محلول – هلام (Sol–Gel)	34
II-2-2 مبدأ تقنية محلول–هلام	35
II-2-3 التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول–هلام	35
II-2-3-1 مرحلة الحلمأة (Hydrolysis)	35
II-2-3-2 مرحلة التكاثف (Condensation)	35
II-2-3-3 مرحلة التجفيف	35
II-2-4 انواع طريقة محلول هلام	35
II-2-5 طريقة بيشيني المعدلة	36
II-2-6 مزايا طريقة (محلول-هلام)	37
II-2-7 عيوب طريقة (محلول-هلام)	37
II-3 البروتوكول التجريبي لتحضير العينات	38
II-3-1 مرحلة الوزن	38
II-3-2 مرحلة الانحلال	38
II-3-3 مرحلة التهليم والاحتراق	39
II-3-4 مرحلة السحق	40
II-3-5 مرحلة الكلسنة	40
II-3-6 مرحلة التقريص	41
II-3-7 مرحلة التلبيد	41
II-4 طرق تشخيص العينات	41
II-4 -1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR	42
II-4-1-1 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء	42
II-4 -2 حيود الأشعة السينية XRD	43
II-4 -2-1 الأشعة السينية	43
II-4 -2-2 قانون براج للحيود	43
II-4 -2-3 حجم البلورات	44
II-4 -2-4 البعد بين المستويات	45
II-4 -2-5 تحديد ثوابت الشبكة	45
II-4 -2-6 جهاز حيود الأشعة السينية	45
II-4 -3 المجهر الالكتروني الماسح SEM	46
II-4-4 التحليل الحراري الوزني TGA	47
II-5 الخاتمة	48
مراجع الفصل الثاني	49

الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها	
III- 1 تمهيد	52
III-2 التحليل الحراري الوزني	52
III-3 نتائج مطيافية النفاذية للأشعة تحت الحمراء (FTIR)	53
III-3-1 قبل الكلسنة (بعد الحرق)	53

III-3-2 بعد التلبيد	54
III-4 نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD)	55
III-4-1 نتائج التحسين	57
III-5 نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	59
III-6 الخلاصة	61
مراجع الفصل الثالث	62
الخاتمة العامة	64
الملاحق	66
الملخص	72

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(1-I)	العالم الهولندي هايك كامرلينغ أونيس	5
(2-I)	انعدام المقاومة في النواقل الفائقة	5
(3-I)	التركيب التجريبي للحصول على الناقلية الفائقة في درجة حرارة عادية	7
(4-I)	مرور الإلكترونات خلال الشبكة البلورية وتكوين أزواج كوبر	8
(5-I)	العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية بالأزرق	8
(6-I)	سلوك المجال المغناطيسي للمواد في الحالة العادية والحالة الفائقة	9
(7-I)	السطح الحرج الذي يحد منطقة فائقة الناقلية	11
(8-I)	منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول	12
(9-I)	منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني	13
(10-I)	رسم توضيحي لبنية الدوامة	14
(11-I)	توزع الدوامات في الحالة المختلطة	14
(12-I)	شبكة أبريكوسوف لدوامات الناقل الفائق من النوع الثاني	15
(13-I)	حركة الدوامات في النواقل الفائقة	16
(14-I)	مسافة التوافق بين المنطقة العادية والمنطقة فائقة الناقلية	18
(15-I)	منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة (T)	19
(16-I)	العلماء Bardeen, Cooper, Schrieffer	19
(17-I)	رسم توضيحي لأزواج كوبر	20
(18-I)	الشبكة البلورية	20
(19-I)	التطور الزمني لدرجة الحرارة الحرجة للمواد فائقة الناقلية	22
(20-I)	صورة لكابلات القدرة	23
(21-I)	محددات التيار	23
(22-I)	جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي	24
(23-I)	القطار المغناطيسي الفائق	24
(24-I)	البنية البلورية لأطوار العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$	25
(25-I)	توزيع المستويات الذرية في بنية الطور2212- Bi	26
(1-II)	مراحل تحضير العينات بطريقة بيتشيني المعدلة	37
(2-II)	المواد الأولية المكونة للعينات	38
(3-II)	ميزان إلكتروني حساس	38
(4-II)	المحلول المتحصل عليه عند بداية الانحلال	39
(5-II)	المواد العضوية المضافة	39
(6-II)	شكل المحلول بعد الانحلال التام	39

(7-II)	تشكل الهلام	39
(8-II)	احتراق الهلام	39
(9-II)	طحن المساحيق في هاون من العقيق	40
(10-II)	كلسنة المساحيق في الفرن	40
(11-II)	آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع SPECAC	41
(12-II)	العينات النهائية	41
(13-II)	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	42
(14-II)	مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل ولواحقه	42
(15-II)	رسم تخطيطي لانعكاس الأشعة السينية	44
(16-II)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	45
(17-II)	جهاز PROTO المستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية	46
(18-II)	رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح	46
(19-II)	صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل	47
(20-II)	صورة لجهاز التحليل الحراري الوزني 600ATG SDT Q	47
(1-III)	القياسات الحرارية الوزنية للعينة غير المطعمة	52
(2-III)	القياسات الحرارية الوزنية للعينة المطعمة بنسبة 5% من التنغستن	53
(3-III)	أطياف الاشعة تحت الحمراء لجميع العينات : (أ)0-12 ،(ب) 5-12، (ج) 10-12.	54
(4-III)	أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية التلبيد النهائي	55
(5-III)	مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية (أ)0-12 ، (ب) 5-12، (ج) 10-12.	56
(6-III)	نتائج التحسين لبرنامج Jana 2020 للعينات (أ) 0-12 ، (ب) 5-12، (ج) 10-12	58
(7-III)	منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a,b مع تغير نسبة التطعيم W	59
(8-III)	منحنى تغيرات ثابت الشبكة C وحجم الخلية الأساسية V بدلالة نسبة التطعيم W	60
(9-III)	صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات (أ) 0-12، (ب) 5-12، (ج) 10-12	61

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
(1-I)	مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق مثالي	9
(2-I)	النظام البلوري لأطوار النظام BSCCO	25
(3-I)	إحداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور 2212-Bi	26
(4-I)	بعض حالات التطعيم وتأثيرها على خواص الناقل الفائق	27
(1-II)	تصنيف الهلام حسب طريقة محلول – هلام المستعملة	36
(2-II)	التعريف بالعينات	38
(1-III)	نتائج التحسين لثوابت الشبكة المحسنة، وحجم الخلية الأساسية، وشعاع التموج، ونسبة تواجد الطور2212- Bi	59
(2-III)	مجال حجم الحبيبات لكل عينة	60

فهرس الرموز والمصطلحات

أولًا: الحروف اللاتينية

الرمز	الدلالة	الوحدة
A	الكمون الكهربائي	V
B	الحقل المغناطيسي	Tesla
D	حجم الحبيبات	Nm
H	المجال المغناطيسي الخارجي	Tesla
$\boldsymbol{H_c}$	المجال المغناطيسي الحرج	Tesla
$\boldsymbol{H_{c1}}$	المجال المغناطيسي الحرج الأول	Tesla
$\boldsymbol{H_{c2}}$	المجال المغناطيسي الحرج الثاني	Tesla
$\boldsymbol{H_c(0)}$	المجال الحرج عند الصفر المطلق	Tesla
T	درجة الحرارة	K أو °C
$\boldsymbol{T_c}$	درجة الحرارة الحرجة	K
D	الحيود عن الستوكيومترية	—
N	النسبة المولية	—
$\boldsymbol{n_0}$	كثافة الإلكترونات عند (K0)	m^{-3}
$\boldsymbol{n_s}$	كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية	m^{-3}
m	الكتلة	Kg
M	التمغنط	A/m
K	معامل غانزبورغ–لاندو	—
$\boldsymbol{V_f}$	سرعة فيرمي	m/s
$\boldsymbol{E_g}$	طاقة الفجوة	Ev
$\boldsymbol{I_c}$	التيار الحرج	A
Q	شحنة الإلكترون	C
J	كثافة التيار	A/m²
a, b, c	وسائط الشبكة البلورية	Å
x, y, z	الإحداثيات الأولية للذرات في الشبكة البلورية	—
$\boldsymbol{J_c}$	كثافة التيار الحرج	A/m²
$\boldsymbol{S_C}$	السطح الحرج	—
V	حجم الخلية الأساسية	—
b*	أحد أشعة الفضاء المعكوس	—
$\boldsymbol{R_{wp}}$	عامل الوزن	—
$\boldsymbol{R_p}$	عامل شكل الانعراج	—
$\boldsymbol{\vec{q}}$	شعاع التموج	—
$\boldsymbol{d_{hkl}}$	المسافة بين المستويات البلورية	—

ثانيًا: الحروف اليونانية

الرمز	الدلالة / الشرح	الوحدة
A	ثابت	—
$\|\Delta\|$	طاقة الترابط للزوج الإلكتروني	Ev
$\boldsymbol{\lambda}$	الطول الموجي للأشعة السينية	—
$\boldsymbol{\lambda_l}$	عمق الإختراق للندو	m
$\boldsymbol{\xi}$	مسافة التوافق	m
$\xi(T)$	نصف قطر الدوامة	m
$\boldsymbol{\xi_{GL}}$	مسافة التوافق لغانزبورغ ولندو	m
$\psi(r)$	دالة الموجة	—
$\vec{\boldsymbol{\nabla}}$	تدرج الدالة	—
X	قابلية المغنطة	—
P	المقاومية الكهربائية	Ω.m
θ	زاوية الإنعراج (°) وأيضا تمثل الزاوية بين الإشعاع الوارد والمستوي hkl	—

ثالثًا: الثوابت الفيزيائية

الرمز	الثابت الفيزيائي	القيمة	الوحدة
h	ثابت بلانك	$6.62 * 10^{34}$	j.s
K	معامل شيرر	0.9	—
$\boldsymbol{K_B}$	ثابت بولتزمان	$1.380664 * 10^{-23}$	J/K
$\boldsymbol{\mu_0}$	سماحية الفراغ	$4\pi * 10^{-7}$	h/m
$\hbar$	ثابت ديراك	$1.0541 * 10^{-34}$	J.s
e	شحنة الإلكترون	$1.60219 * 10^{-19}$	C
C	سرعة الضوء في الفراغ	$2.997925 * 10^{8}$	m/s

رابعًا: الوحدات

الرمز	الدلالة
A	الأمبير
Å	أنغستروم
Tonnes	طن
°C	درجة سلسيوس
tr/min	دورة في الدقيقة
K	كلفن
m	متر
cm	سنتيمتر
Kg	كيلوغرام

Ω	أوم
Tesla	تسلا، وحدة قياس المجال المغناطيسي
V	فولت
μm	ميكرومتر

خامسًا: الاختصارات

الاختصار	الدلالة
hkl	مؤشر قرائن ميلر
Bi-2212	اختصار للمركب المدروس
BSCCO	النظام (Bi-Sr-Ca-Cu-O)
GOF	معامل جودة التحسين
W	عنصر التنغستن
NMR	الرنين المغناطيسي النووي
MRI	الرنين المغناطيسي
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
DRX	انعراج الأشعة السينية
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
HTCS	النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية
LTS	النواقل الفائقة التقليدية
BCS	نظرية باردين–كوبر–شريف
Sol-Gel	طريقة محلول–هلام
EDTA	حمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي الأسيتيك
LEVRES	مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية
TGA	التحليل الحراري الوزني
EG	الإيثيلين غليكول
OHAUS	ميزان حساس
SPECAC	آلة ضغط هيدروليكية
NAUBERTHERM	اسم الفرن المستعمل
Agate mortar	هاون من العقيق
Modified Pechini Method	طريقة بيشيني المعدلة
ATG SDT Q600	نوع جهاز التحليل الحراري الوزني
PROTO MANUFACTORY	اسم جهاز الانعراج

المقدمة العامة

إن ظاهرة الناقلية الفائقة بجميع جوانبها المتعلقة بدراستها وتطبيقاتها تعود بالفضل إلى سلوكها الكهربائي المتمثل في " إنعدام المقاومة " وسلوكها المغناطيسي المتمثل في "الرفض التام للمجال المغناطيسي" مما جعل منها مواد كثيرة التطبيقات. فمن المعروف أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية تتسبب في ضياع وفقدان الكثير من الطاقة، كما أنها تؤدي إلى تعطل العديد من الأجهزة الكهربائية وإرتفاع حرارتها، ومن ناحية أخرى إعتاد المجال المغناطيسي أن يتغلل في جميع المواد العادية دون إستثناء، وهذا ما لا يحدث إطلاقا في الناقل الفائق تحت ظروف معينة. وهذا الأمر فتح المجال أمام تطبيقات عديدة ومتنوعة في شتى المجالات[1].

تم إكتشاف ظاهرة الناقلية الفائقة لأول مرة عام 1911 على يد العالم الفيزيائي الهولندي كامرلينغ أونيس، خلال تجربته الشهيرة التي درس فيها التوصيل الكهربائي للزئبق النقي عند درجات حرارة منخفضة جدا، فلاحظ أن مقاومته النوعية تنهار بشكل مفاجئ تكاد تصل إلى الصفر عند تبريده عند درجة حرارة الهيليوم السائل (4K) [2]. ومع ذلك ظلت الناقلية الفائقة موضوعا غامضا بسبب الظروف اللازمة للحصول على مواد فائقة الناقلية، لا سيما توفير سائل الهيليوم الذي كان مكلفا للغاية، مما جعل المنافسة تتركز في تحضير مواد تمتلك درجة حرجة تقترب قدر الإمكان من درجة الحرارة العادية. واستمرت الأبحاث لتحقيق هذا الهدف إلى أن تم عام 1988 اكتشاف مركبات مكونة أساسا من عنصر البزموث وبلغت درجة 110K لأحد أطواره، ويعود أحد أسباب هذه الدرجة إلى ترتيب ذراتها وفق بنية بلورية طبقية مما رفع كثافة التيار الكهربائي وخفض مقاومته الكهربائية بالإضافة إلى خاصية التموج لبعض ذرات هذه العائلة من المركبات داخل الخلية الأساسية وخاصة كل من البزموث والسترونسيوم والتي لها أثر محسوس على قيمة درجة الحرارة الحرجة والتي يمكن أن تتأثر أيضا بعوامل متعددة منها: طريقة التحضير وظروفه والتطعيم [3].

تتمحور إشكالية هذه الدراسة حول معرفة مدى تأثير التطعيم بعنصر التنغستن في مواضع النحاس على الخواص البنيوية للمركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ والمعروف باسم الطورBi-2212 فائق الناقلية المحضر بواسطة طريقة محلول- هلام ولهذا الغرض اعتمدنا خطة بحث تضمنت ثلاث فصول رئيسية:

الفصل الأول: تم فيه تناول أهم العموميات والمفاهيم المرتبطة بالنواقل الفائقة، من حيث تعريف الظاهرة، تاريخها، خصائصها، أنواعها، وأبرز النظريات المفسرة لها، بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها. كما تم استعراض أبرز الخصائص التي تتميز بها البنية البلورية للمركب فائق الناقلية قيد الدراسة.

الفصل الثاني: في هذا الفصل تم التركيز على شرح بعض طرق تحضير المركب خاصة طريقة محلول هلام والتي تم تحضير بها العينات المدروسة مع تفصي في البروتوكول التجريبي الذي تم اتباعه. كما استعرضنا فيه مختلف التقنيات التي استخدمت لتشخيص العينات المحضرة.

الفصل الثالث: خصص هذا الفصل لعرض ومحاولة تفسير ومناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها.

وفي الأخير تم اختتام هذا العمل المتواضع بخلاصة عامة.

مراجع المقدمة:

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

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

[3] م. نيد، تحضير ودراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول – هلام، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، (2019).

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها

I-1 مقدمة

مثلت ظاهرة الناقلية الفائقة، تحولًا نوعيًا يحدث في بعض المواد عند درجات حرارة منخفضة جدًا، تُعرف بدرجة الحرارة الحرجة، حيث تنعدم مقاومتها الكهربائية تمامًا. وقد حظيت هذه الظاهرة باهتمام بالغ على مختلف الأصعدة، سواء من حيث الدراسة النظرية أو التطبيقات العملية، كما شكلت مجالًا خصبًا للبحث في فيزياء و كيمياء الحالة الصلبة. تتميز المواد فائقة الناقلية بخاصيتين رئيسيتين هما: انعدام المقاومة الكهربائية، وطرد المجال المغناطيسي الخارجي (تأثير مايسنر) [1].

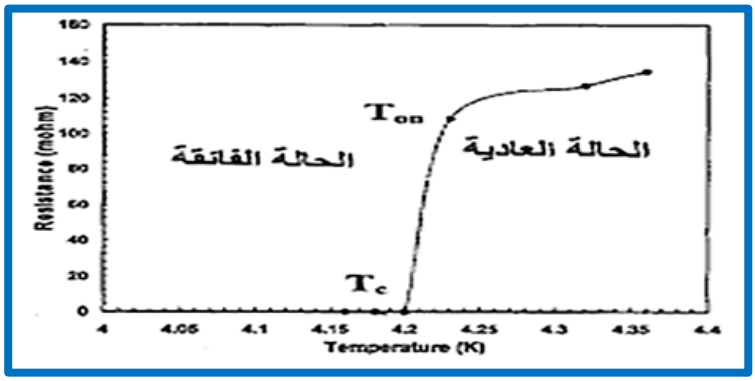
وعليه سنتناول في هذا الفصل عرضًا لبعض المفاهيم الأساسية المتعلقة بظاهرة الناقلية الفائقة وخصائص المواد فائقة الناقلية، إلى جانب بعض تطبيقاتها، كما سنسلط الضوء على أبرز السمات التي تميز بنيتها البلورية في الظروف القياسية.

I-2 تاريخ النواقل الفائقة

لا يُعتبر اكتشاف النواقل الفائقة أحد أعظم الإنجازات في القرن العشرين فقط، ولكن لما تتيحه من إمكانات هائلة للبشرية، ولكن لأن النظريات المفسرة لسلوكها لا تزال قيد التطوير والمراجعة المستمرة حتى يومنا هذا.

لوحظت أول ناقلية فائقة عام 1911 على يد العالم الهولندي(كامرليغ أونس H. K. Onnes) الشكل(I-1) [2]، حينما كان يدرس النقل الكهربائي للمعادن عند درجات حرارة منخفضة باستخدام الهيليوم السائل - الذي تمكّن من تسييله عام 1908-، ليرى ما إذا كانت المقاومة ستستمر في الانخفاض تدريجياً مع انخفاض درجة الحرارة، فاكتشف أن مقاومة الزئبق النقي تنخفض فجأة إلى الصفر عند درجة حرارة حرجة معينة سميت بالحرجة ويرمز لها بـ T_c، كما هو موضح في الشكل(I -2).

الشكل(I-1):العالم الهولندي هايك كمارلينغ اونس [3].



الشكل(I-2): انعدام المقاومة في النواقل الفائقة [3].

في عام 1913، حصل أونس على جائزة نوبل في الفيزياء بفضل هذين الاكتشافين. وخلال عقدي العشرينيات والثلاثينيات من القرن الماضي، تتابعت الأبحاث بهدف الحصول على نواقل فائقة عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً، باستخدام مواد جديدة. وقد تحققت نتائج مهمة في هذا المجال.

ففي عام 1933، حدث تقدّم كبير عندما اكتشف العالمان الألمانيان فالتر ميسنر (W. Meissner) وروبرت أوكسينفيلد (R. Ochsenfeld) أن المواد فائقة الناقلية تطرد كل مجال مغناطيسي خارجي

تحت الدرجة Tc، وهي الظاهرة التي عُرفت باسم "تأثير مايسنر" [4]. تقوم التيارات المستحثة على سطح المادة الفائقة بصد المجال المغناطيسي الخرجي المطبق على الناقل الفائق، مما يؤدي إلى تعليق المغناطيس في الهواء فوق الناقل الفائق عند درجات حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة [5].

في عام 1957، وضع الفيزيائيون الأمريكان جون باردين (J. Bardeen)، ليون كوبر (L. N. Cooper)، وجون شريفر (J. R. Schrieffer) نظرية BCS التي تشرح الناقلية الفائقة. وقد نالوا عنها جائزة نوبل في الفيزياء عام 1972 [6].

في أوائل أربعينيات القرن الماضي، تم اكتشاف مركب فائق الناقلية وهو النيوبيوم (Nb) الذي بلغت درجة حرارته الحرجة حوالي 15K.

استمرت الأبحاث لنحو ثلاثون عاماً حتى عام 1973، حيث تم اكتشاف مركب مكون من الجرمانيوم والنيوبيوم (Nb_3 Ge) ذي درجة حرارة حرجة بلغت 23K، مما مثل قفزة كبيرة في تاريخ النواقل الفائقة.

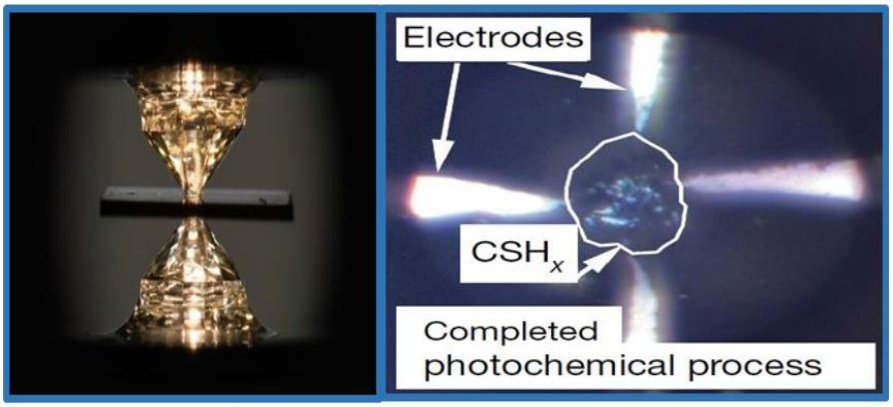
في عام 1986، نشر كل من يوهانس بيدنورتس (J. G. Bednorz) وكارل مولر (K. A. Müller) مقالاً عن نجاحهما في تحضير مركب خزفي ذو صيغة كيميائية $La Ba_2Cu_3O_7$ درجته الحرجة وصلت إلى 30 K، مما مكّنهما من الحصول على جائزة نوبل [7].

في عام 1987، تمكن فريق بحث من جامعة هيوستن بالتعاون مع فريق آخر من جامعة ألاباما الأمريكية من استبدال اللنتانيوم La بالإريتيوم Y للحصول على المركب الخزفي $Y\ Ba_2Cu_3O_{x-7}$، محققين درجة حرارة تحول أعلى من(90K)، وهي أول مرة يتم فيها تجاوز درجة حرارة النيتروجين السائل(778K).

في عام 1988، تم اكتشاف مركب مكون من العناصر Bi- Sr-Ca-Cu-O الذي حقق درجة حرارة تحول بلغت حوالي(1109K).

بعد ذلك تم اكتشاف مركب يحتوي على العناصر Tl-Ba-Ca-Cu-O الذي يفقد مقاومته الكهربائية تماماً عند 125K، وخلال تلك الفترة لم يتم اكتشاف مركبات جديدة إلا في عام 1993 حيث تم تحضير مركب يتكون أساسا من الزئبق Hg-Ba-Ca-Cu-Oالذي يتحول إلى حالة فائقة الناقالية عند135K [10].

مؤخراً في عام 2020 أعلن فريق بحث من جامعة نيويورك الأمريكية عن تحقيق الناقلية الفائقة عند درجة حرارة الغرفة لمركب مكون من الكربون والهيدروجين والكبريت، ولكن في ظروف خاصة جداً، أبرزها ضغط هائل يصل إلى حوالي 3 ملايين ضغط جوي (3000000 atm) باستعمال الألماس كما يبينه الشكل (I-3) [11] .



الشكل (I-3): التركيب التجريبي للحصول على الناقلية الفائقة في درجة حرارة عادية [11].

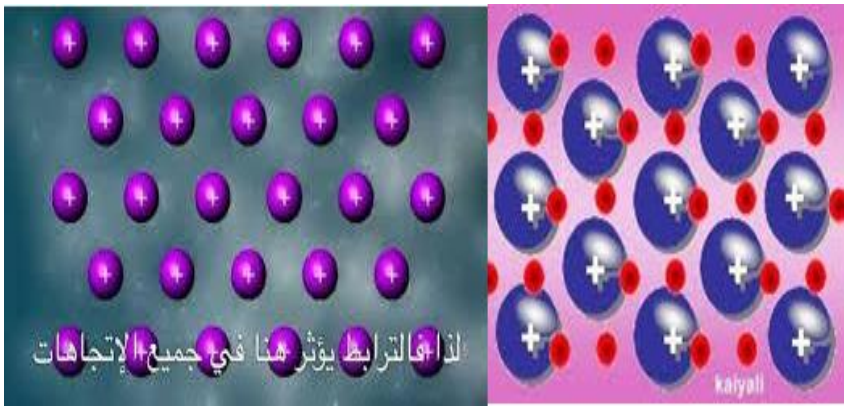
I-3 مفهوم النواقل الفائقة

تُعدّ ظاهرة الناقلية الفائقة إحدى الظواهر الفيزيائية البارزة، حيث تسمح لبعض المركبات بنقل التيار الكهربائي بدون أيّ فقد في الطاقة، مما يتيح إمكانيات تقنية هائلة [12]. وتُعتبر هذه الظاهرة من أبرز اكتشافات فيزياء المواد الصلبة، إذ تتميز المواد فائقة الناقلية بانعدام مقاومتها الكهربائية تقريبًا، ما يسمح للتيار بالمرور بحرية تامة ودون أي معيقات [13]. ولا تتحقق هذه الحالة إلا عندما يتم تبريد هذه المواد إلى درجات حرارة شديدة الانخفاض، وهو ما يُعرف بدرجة الحرارة الحرجة [14]. كما تتسم هذه المواد بقدرتها على إبعاد المجال المغناطيسي الخارجي، وهي الظاهرة المسماة بـ "تأثير مايسنر".

I-3-1 تفسير الظاهرة

يمكن فهم هذه الظاهرة من خلال أن مقاومة المعادن تنخفض فجأة عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة، من دون أن يحدث انقطاع مفاجئ في الخصائص الكهربائية. ومن المعروف أن سبب المقاومة الكهربائية في المعادن العادية هو اصطدام الإلكترونات الحرة إما بالشبكة البلورية أو بعيوبها، مما يؤدي إلى تغيّر اتجاه حركة الإلكترون بعد كل تصادم. لكن في حالة النواقل الفائقة ترتبط الإلكترونات ببعضها على شكل أزواج تُعرف بأزواج كوبر، حيث يؤدي تكوّن هذه الأزواج إلى خفض طاقة الإلكترونات، مما يسمح لها بالتحرك داخل المادة دون أن تصطدم بأنوية الذرات. والسبب أن الإلكترون عندما يمر عبر الشبكة البلورية يُحدث فيها اضطراباً كما في الشكل(I-4)، ويؤدي هذا الاضطراب إلى إنتاج فونون (وهو كمّ من اهتزاز الشبكة) يقوم إلكترون آخر بامتصاصه [15].

أما السلوك الكهربائي للمواد فائقة الناقلية (انعدام المقاومة للتيار) والمغناطيسي (طرد المجال المغناطيسي)، فقد جعل منها مواد ذات إمكانيات تطبيقية لا حدود لها. فمن المعروف أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي السبب في فقدان قدر كبير من الطاقة الكهربائية. ومن جهة أخرى، فإن المجال المغناطيسي يخترق جميع المواد العادية دون استثناء، بينما في المواد فائقة الناقلية وتحت ظروف معينة لا يمكنه النفاذ من خلالها [16].

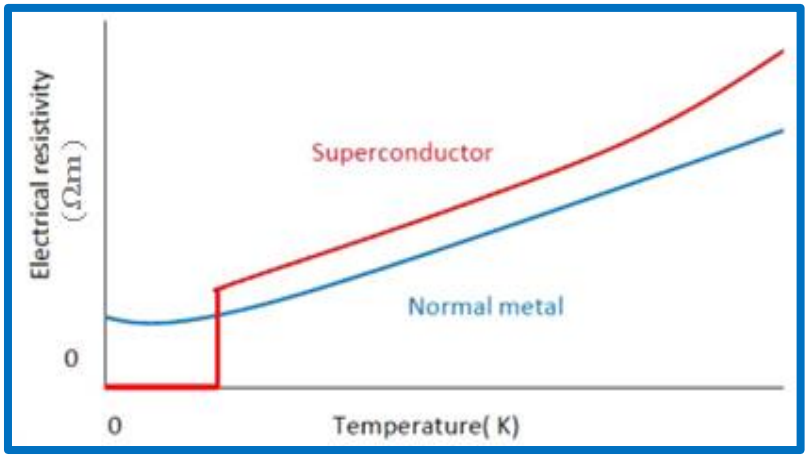


الشكل (I-4):مرور الإلكترونات خلال الشبكة البلورية وتكوين أزواج كوبر [17].

I-3-2 خصائص المواد الفائقة

I-3-2-1 الخصائص الكهربائية

تُعد مقاومة التيار الكهربائي في المواد العادية سببًا رئيسيًا لفقدان كميات كبيرة من الطاقة، كما تؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الأجهزة وتلف الكثير منها. أما في المواد فائقة الناقلية، فتنخفض المقاومة إلى قيمة قريبة جدًا من الصفر(Ωm $^{-25}10$ >)، ولا يحدث هذا إلا عند درجات أقل من درجة الحرارة الحرجة T_c، حيث تنتقل المادة انتقالًا سريعًا ومفاجئًا من حالتها العادية إلى حالة الناقلية الفائقة ويرافقها انتقال في الطور[12] كما هو موضّح في الشكل (I-5).

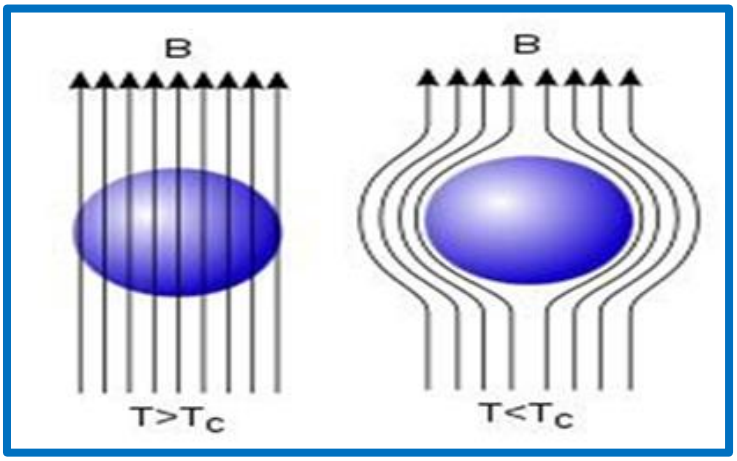


الشكل (I -5): العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة في المواد فائقة الناقلية الموضحة بالأحمر والمواد العادية بالأزرق [18].

I-3-2-2 الخصائص المغناطيسية (المغنطة)

تظهر ظاهرة المغنطة عندما تتحول المادة من حالتها الطبيعية إلى الحالة فائقة الناقلية، فتصبح عندئذ حساسة جدًا للمجال المغناطيسي و يحدث ذلك عند خفض درجة الحرارة إلى ما دون درجة الحرارة الحرجة، وتعريض المادة لمجال مغناطيسي خارجي[19]، حيث يتم طرد هذا المجال من داخل المادة الشكل (I-6) مهما كانت شدته ضعيفة، وتصبح قابلية المغنطة χ مساوية للقيمة (-1)، وهي ما تُعرف

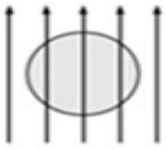
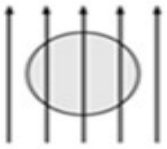
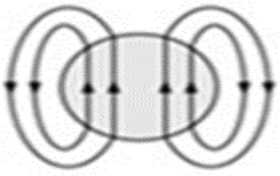
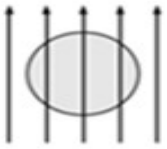
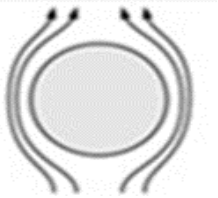
بظاهرة مايسنر (Meissner). يعود هذا السلوك إلى تكوّن تيارات سطحية تعاكس المجال المغناطيسي، وتمنعه من اختراق المادة فائقة الناقلية. تنشأ هذه التيارات أثناء الانتقال من الحالة الطبيعية إلى الحالة فائقة الناقلية، نتيجة التغيرات المفاجئة في الروابط الذرية والجزيئية للمادة [20]. وفي الجدول (I-1) نوضح الفرق بين ناقل مثالي وناقل فائق.



(أ) حالة ناقل فائق (ب) حالة ناقل عادي

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

الجدول(I-1) يوضح مقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق مثالي [21].

التبريد وطرد المجال المغناطيسي بالتدريج ⟶			
	$T = 300K°$ $B_e \neq 0T$	$T < T_c$ $B_e \neq 0T$	$T < T_c$ $B_e = 0T$
ناقل مثالي $(\rho = 0)$			
ناقل فائق الناقلية مثالي $(\rho = 0، \chi = -1)$			

I-3-2-3 المقادير الحرجة

اربعة معايير اساسية تحكم و تؤثر على الحالة فائقة الناقلية :

- درجة الحرارة الحرجة T_c.

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

كما ذكرنا سابقا بأن الناقلية الفائقة لا تظهر إلا عندما تكون درجة الحرارة أقل من قيمة حرجة معينة، ولكنها ليست وحدها التي تميز الناقلية الفائقة لمادة ما. بل هناك قيم أخرى حرجة تتميز بها النواقل الفائقة ومنها المجالات المغناطيسية الحرجة، كثافة التيار الحرجة و السطح الحرج [20].

I-3-2-3-1 درجة الحرارة الحرجة (T_c)

تُعرَّف درجة الحرارة الحرجة بأنها درجة الحرارة التي يحدث عندها تحول المادة من حالتها العادية إلى حالة الناقلية الفائقة. تختلف هذه القيمة باختلاف نوع المادة، فالنواقل فائقة الناقلية ذات درجة الحرارة أقل من23K، تعرف بالنواقل الفائقة ذات درجات الحرارة الحرجة المنخفضة (LTS) بينما تتراوح درجة الحرارة الحرجة للنواقل فائقة الناقلية ذات درجة الحرارة المرتفعة (HTS) حول100 K أو أكثر [20]. تتأثر قيمة درجة الحرارة الحرجة بعدة عوامل، منها:

- نقاوة المادة.
- مقدار الضغط المسلَّط عليها.
- سمك المادة.
- الشحنة الكهروستاتيكية المتراكمة على سطحها.

كان يُعتقد سابقاً أن جميع المواد فائقة الناقلية تمتلك درجة حرارة حرجة موحدة مقدارها 70K، إلا أن التجارب اللاحقة أثبتت أن درجة حرارة التحول تختلف باختلاف المادة. فعلى سبيل المثال، يصل الزئبق إلى مقاومة صفرية عند درجة حرارة تقارب4k. وقد غيَّرت هذه النتائج المفهوم العام حول النواقل الفائقة، وفتحت المجال للبحث عن مواد قادرة على إظهار مقاومة صفرية في درجة حرارة الغرفة 298k ، مما قد يتيح استخدامها في تطبيقات عديدة [22].

I-3-2-3-2 الحقل المغناطيسي الحرج (H_c)

يُعد الحقل المغناطيسي الحرج ثاني المعايير الأساسية التي تميز المواد فائقة الناقلية. وهو يمثل قيمة المجال المغناطيسي المطبق التي إذا تم تجاوزه، فإن المادة تفقد خصائصها فائقة الناقلية. يُعبَّر عن الحقل المغناطيسي داخل المادة بالعلاقة التالية [20]:

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

حيث:

μ_0: هي السماحية المغناطيسية في الفراغ.

H : هو المجال المغناطيسي داخل المواد.

M : هي المغنطة.

I-3-2-3-3 كثافة التيار الحرج (J_c)

تُعد كثافة التيار الحرج من أهم الخواص بالنسبة للتطبيقات الهندسية للنواقل الفائقة، إذ تتطلب معظم تطبيقات القدرة العالية قدرة الناقل الفائق على تحمل كثافات تيار هائلة قد تصل إلى عدة $GA.cm^2$ [23]. وتُعرف كثافة التيار الحرج بأنها القيمة التي إذا تجاوزها التيار المار في المادة، فإن المادة تفقد صفاتها فائقة الناقلية.

يمكن حساب التيار الكلي اللازم لإنشاء مجال مغناطيسي حرج (H_c) على سطح ناقل فائق على شكل أسطوانة طويلة نصف قطرها R، وتحمل تياراً كلياً حرجاً مقداره I_c، باستخدام العلاقة [24]:

$$I_c = 2\pi RH_c \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2-I)$$

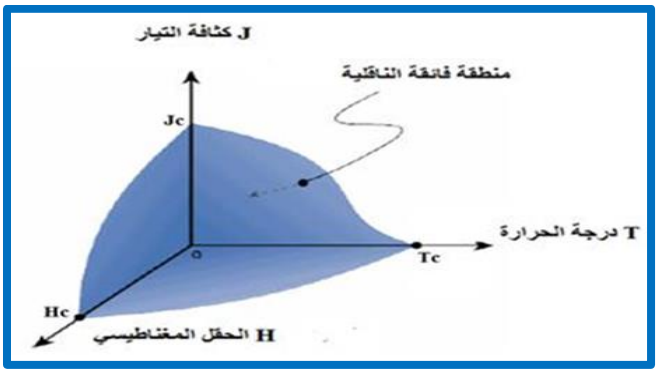
علماً أن التيار يمر فقط ضمن طبقة سطحية رقيقة سمكها يساوي عمق الاختراق λ_l .

I-3-2-3-4 السطح الحرج (S_c)

يفقد الناقل الفائق تأثير مايسنر (أي يعود إلى الحالة العادية) في ثلاث حالات:

- عندما تتجاوز درجة حرارته درجة الحرارة الحرجة (T_c).
- عندما يتجاوز المجال المغناطيسي الخارجي المطبق القيمة الحرجة (H_c) .
- عندما تتجاوز كثافة التيار المار فيه كثافة التيار الحرجة (J_c).

تشكل هذه المعايير الثلاثة (J_c، H_c T_c،) ما يُعرف بـ السطح الحرج، وهو الحد الفاصل بين المنطقة التي تبقى فيها المادة فائقة الناقلية والمنطقة التي تعود فيها إلى حالتها العادية[25] ، كما هو موضح في الشكل (I -7).



الشكل (I-7): يمثل السطح الحرج الذي يحد منطقة فائقة الناقلية [25].

I-4 أنواع النواقل الفائقة

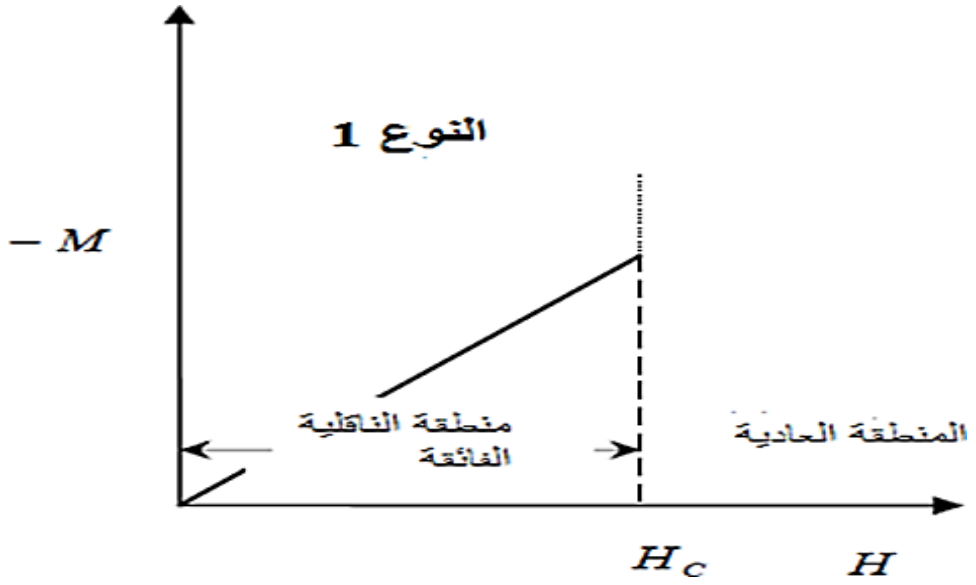
يوجد نوعان من النواقل الفائقة وتختلف حسب سلوكها مع المجال المغناطيسي الخارجي H المطبق، وهي: نواقل فائقة من النوع الأول و نواقل فائقة من النوع الثاني.

I-4-1 النواقل الفائقة من النوع الأول

تتميز النواقل الفائقة من النوع الأول بوجود حقل مغناطيسي حرج واحد يرمز له H_c، و ابتداءا من هذه القيمة يرفض الناقل الفائق المجال المغناطيسي الخارجي [26]، وتنعدم خاصية الناقلية الفائق تماما بشكل مفاجئ[27] ومع ذلك يمكن للمجال المغناطيسي أن يتخلل الناقل لمسافة ضئيلة تعرف بعمق الإختراق للندن λ_l والتي تنشأ فيها تيارات فائقة. يُظهر سلوك هذا النوع إنتقالا مفاجئا بين حالتين فقط كما هو موضح في الشكل (I -8):

- **حالة عادية:** وتتميز بقيمة مرتفعة للمقاومة الكهربائية.
- **حالة فائقة الناقلية:** وتتميز بانعدام المقاومة وسلوك مغناطيسي مثالي.

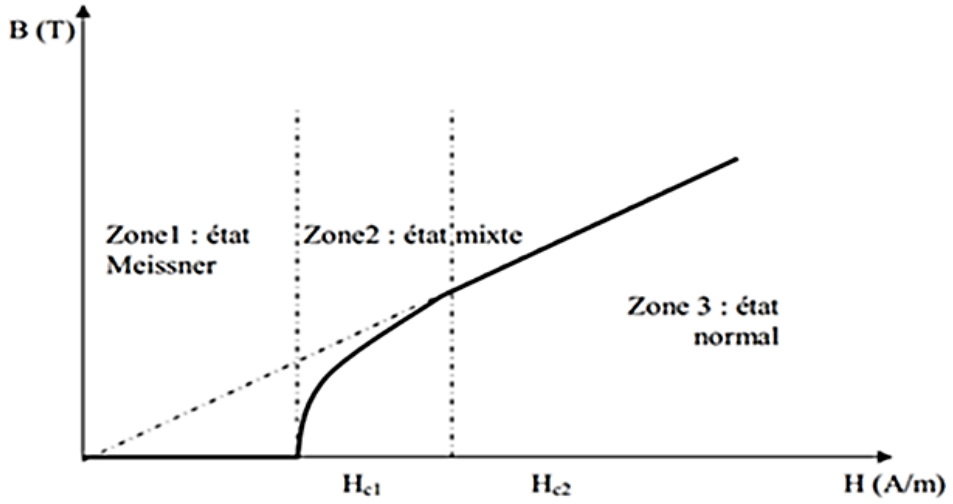
وتعتبر التطبيقات العملية لهذا النوع محدودة لسببين أولا ارتفاع تكلفة التبريد وثانيا انخفاض قيمة المجال المغناطيسي الحرج الذي لا يتجاوز 0.2 تسلا [20].



الشكل (1-8): منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الأول [28] .

I -4- 2 النواقل الفائقة من النوع الثاني

يتميز هذا النوع بوجود مجالين مغناطيسيين حرجين هما H_{c1} و H_{c2}، حيث تكون قيمة H_{c2} أكبر بكثير من H_{c1} بالإضافة إلى ذلك تمتلك هذه المواد قيما عالية للمجال الحرج ودرجة الحرارة والتيار الحرجة مقارنة بالنوع الأول، في هذا النوع لا يختفي النقل الفائق بشكل مفاجئ وكامل بل يتحول جزء من الناقل إلى الحالة العادية تدريجيا نتيجة تكون مناطق صغيرة تسمى **الدوامات المغناطيسية (vortex)** تتوزع بانتظام في الناقل الفائق وتسمح للمجال المغناطيسي بإختراقها، و يوضح الشكل (I-9) سلوك هذا النوع بدلالة المجال المغناطيسي المطبق.



الشكل (I-9): منحنى تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي للنوع الثاني[20].

يميز النوع الثاني بثلاث مناطق:

- **المنطقة1:** عندما يكون المجال المغناطيسي أقل من H_{c1} تكون المادة في حالة فائقة الناقلية مع التأثير الديا مغناطيسي مثالي.
- **المنطقة 2:** بين H_{c1} وH_{c2} تكون المادة في حالة مختلطة حيث يكون التأثير الديا مغناطيسي جزئيا ويخترق المجال الغناطيسي المادة على شكل أنابيب رقيقة مجهرية تسمى الدوامات [27].
- **المنطقة 3:** بعد H_{c2} تعود المادة إلى الحالة الطبيعية ذات المقاومة الكهربائية العالية [20].

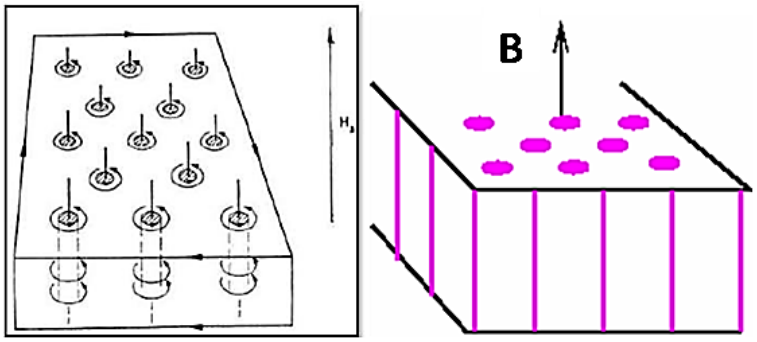
تستخدم النواقل الفائقة من النوع الثاني في التطبيقات العملية خاصة الهندسة الكهربائية نظرا لمقاومتها العالية في الحالة الطبيعية وحقولها الحرجة المرتفعة.

I -4-2-1بنية الدوامات

تعد النواقل الفائقة من النوع الثاني الأكثر دراسة في الفيزياء الأساسية والتطبيقية نظرا لخصائصها المميزة التي تمنحها مجالات حرجة مرتفعة (H_c ،J_c،T_c). يتميز هذا النوع بقدرته على السماح للمجال المغناطيسي بإختراقها على شكل أنابيب رفيعة جدا (نانوية) تسمى الدوامات كم هو موضح في الشكل (I - 10). تحمل كل دوامة كمية محددة من التدفق المغناطيسي وتتكون بنيتها من قلب نصف قطره $\xi(T)$والذي يشبه أسطوانة وتحيط به تيارات فائقة تدور حوله وفق أسطوانة ثانية قطرها λ [29-30].

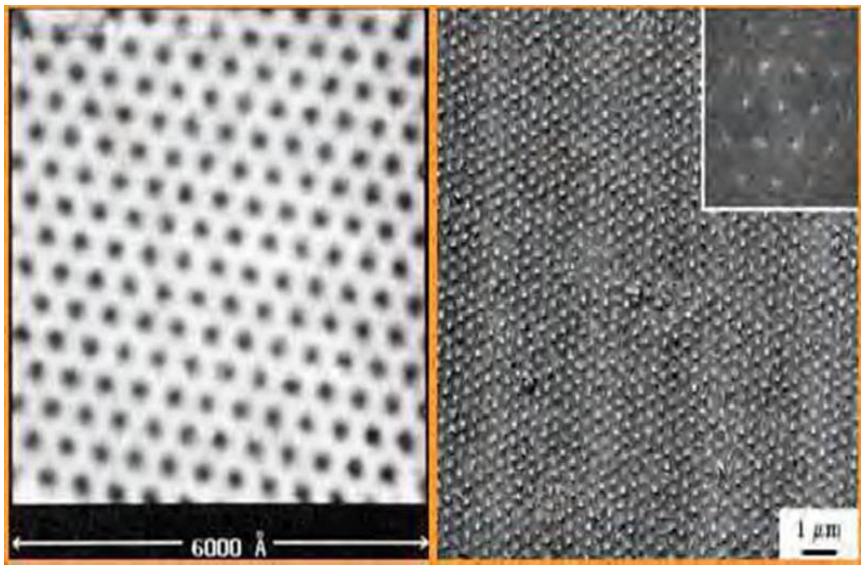
الشكل (I-10) : رسم توضيحي لبنية الدوامة [31].

تترتب هذه الدوامات في شبكة منتظمة غالبا ما تكون مثلثية الشكل كما هو موضح في الشكل (I-11) التالي:



الشكل (I-11) : يمثل توزع الدوامات في الحالة المختلطة[31] [32].

ويمثل الشكل(I-12) صور شبكة أبريكوسوف (Abrikosov) بواسطة المجهر الإلكتروني عالي الدقة لتوزيع الدوامات في الناقل الفائق.



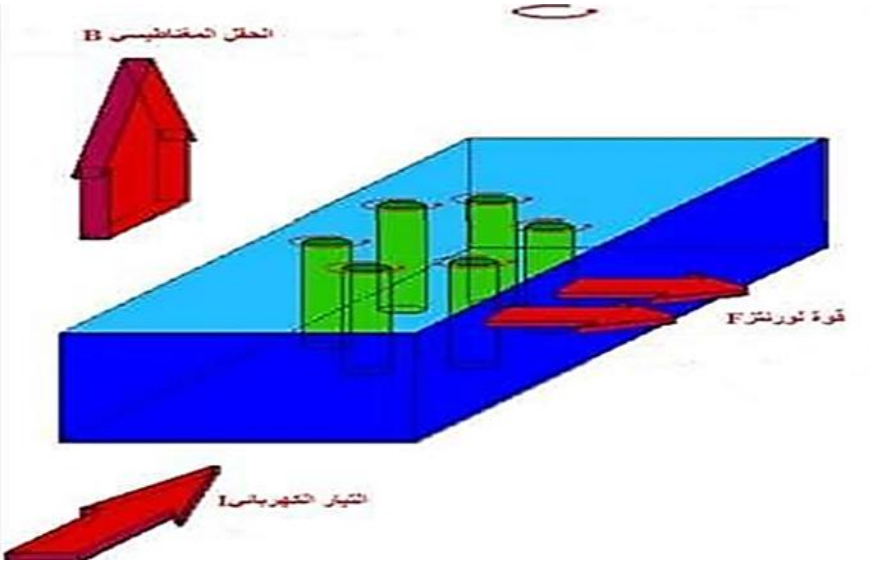
الشكل (I-12): شبكة أبريكوسوف لدوامات الناقل الفائق من النوع الثاني [33].

تعرف الحالة المختلطة على أنها الحالة التي يتواجد فيها الناقل الفائق بمناطق طبيعية (عادية) ودوامات فائقة الناقلية معا، و يزداد عدد الدوامات بازدياد المجال المغناطيسي الخارجي بدءا من قيمة H_{c1} ويستمر حتى يتحول الناقل بكامله إلى الحالة العادية عند المجال الحرج الثاني H_{c2} والذي يكون كبيرا مقارنة بالمجالات الحرجة للموصلات من النوع الأول.

مع أن جميع الخواص المميزة للناقلية الفائقة تبقى موجودة في الحالة المختلطة حتى المجالات العالية جدا إلا أن حركة هذه الدوامات عند مرور تيار كهربائي (بسبب قوة لورانتز) تسبب فقدانا في الطاقة لذلك تم تطوير تقنيات لتثبيت هذه الدوامات ومنع حركتها[34-35].

I -4-2-2 تثبيت الدوامات

يعرف التيار الحرج (J_c) بأنه التيار الذي يولد قوة لورانتز، لتحريك الدوامة بحيث يجب أن تتجاوز قوة لورانتز قوى تثبيت الدوامات وإذا تجاوزتها تبدأ الدوامة بالحركة كما في الشكل (I -13)، مما يضعف خاصية النقل الفائق لذا تستخدم العيوب الطبيعية في المواد غير المثالية (الشوائب، عدم التجانس.....) كمراكز تثبيت بشرط أن تكون أبعادها مشابهة لأبعاد الدوامة، وتثبيت جزءا منها يكفي لتثبيت الشبكة بأكملها.



الشكل (I-13): يمثل حركة الدوامات في النواقل الفائقة [31].

I-5 أهم نظريات النواقل الفائقة

I-5-1 نظرية الإخوة لندن

تعتبر هذه النظرية الأولى في تفسير ظواهر الناقلية الفائقة حيث افترض الإخوة لندن أن كثافة التيار $\vec{J}$ تتناسب مع الكمون $\vec{A}$ للمجال المغناطيسي المحلي وفق العلاقة التالية[20]:

$$\vec{J} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_l^2}\vec{A} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3-I)$$

وتؤدي هذه العلاقة إلى معادلة لندن الأولى:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_l^2}\vec{B} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4-I)$$

حيث:

μ_0: السماحية في الفراغ.

λ_l :عمق الاختراق للندو.

يعني هذا أنه في وجود مجال مغناطيسي تتشكل تيارات دائرية في الناقل الفائق تعاكسه في الإتجاه وباستخدام معادلات ماكسويل تم استنتاج علاقة تأثير مايسنر كما يلي:

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_l^2}\vec{B} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5-I)$$

يشير حل هذه المعادلة إلى وجود مجال مغناطيسي مستمر يخترق الناقل الفائق ضمن مسافة λ_l والتي تعتمد على كثافة الإلكترونات فائقة الناقلية (n_s)، ودرجة الحرارة T والخقل المغناطيسي H، والكتلة (m) وشحنة الإلكترون (q) كما تبينه العلاقة التالية :*[20]*

$$\lambda_l(T,H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(T,H) q^2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6-\text{I})$$

I-5-2 نظرية غانزبورغ- لندو

في عام 1935 وضع الأخوان لندن المعادلات الكهرومغناطيسية لوصف التيارات المستمرة وتأثير مايسنر في المواد فائقة الناقلية، ثم في عام 1950 سجل عنصر النيوبيوم درجة حرارة 9K° مما ساعد العالمان على إكمال العمل وشرح خصائص النواقل الفائقة [36].

وصف العالمان حالة الناقلية الفائقة على إنها حالة منتظمة من " الإلكترونات المكثفة جزئيا" في مائع دون إحتكاك. وقد قدمت النظرية تعريفا لدالة الموجة $\Psi(r)$ حيث أن مربعها $\Psi^2(r)$ يمثل كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (إلكترونات أزواج كوبر) وتعطى بالعلاقة التالية:

$$n_s = |\Psi|^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7-\text{I})$$

كما عرف في هذه الدراسة المقدار K ويسمى بمعامل غانزبورغ- لندو[1] وفق العلاقة التالية:

$$K=\frac{\lambda_l}{\xi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8-\text{I})$$

ويستخدم هذا المقدار للتمييز بين النوع الأول والنوع الثاني من النواقل الفائقة. حيث:

- إذا كان $K<\frac{1}{\sqrt{2}}$ فالناقل الفائق من النوع الأول.
- إذا كان $K>\frac{1}{\sqrt{2}}$ فالناقل الفائق من النوع الثاني [37] .

حيث:

λ_l:عمق الإختراق للندو.

ξ: مسافة التوافق.

كما بينت النظرية أن للنواقل الفائقة مقدارين هامين هما:

I-5-2-1مسافة التوافق(ξ)

تعرف على أنها المسافة الفاصلة بين المنطقة العادية والمنطقة الفائقة عندما يكون الناقل الفائق في حالة مختلطة كما يبينه الشكل (I- 14) [38]. أبعاد ξ لا تتعدى بعض النانومترات وتعطى بالعلاقة التالية [20]:

$$\xi = \frac{\hbar V_f}{\pi|\Delta|} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9-I)$$

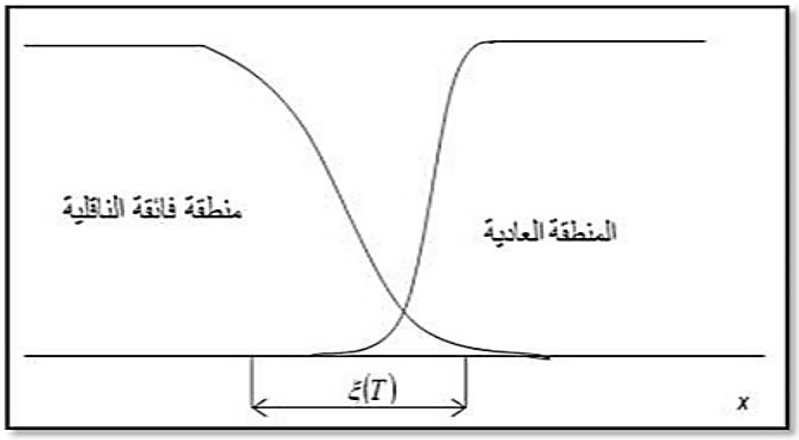
حيث:

V_f :سرعة فيرمي.

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

كما أنها تتغير بدلالة درجة الحرارة وفق علاقة غانزبورغ - لندو كالتالي [38] :

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



الشكل (I-14): مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية [20].

I-2-2-5 عمق الإختراق (λ_l)

يعرف عمق الإختراق λ بأنه المسافة التي يخترق فيها المجال المغناطيسي المادة فائقة الناقلية بداية من سطحها إلى الداخل حتى تتناقص قيمته بشكل ملحوظ. يرمز لهذا العمق بالرمز λ_l ويسمى أيضا بطول لندن، و تتراوح قيمته بين عشرات وبضع مئات من النانومترات [37]. ويمكن التعبير عن عمق الإختراق بالعلاقة التالية:

$$\lambda_l = \frac{C}{e}(\frac{m}{4\pi n})^{1/2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11-I)$$

حيث:

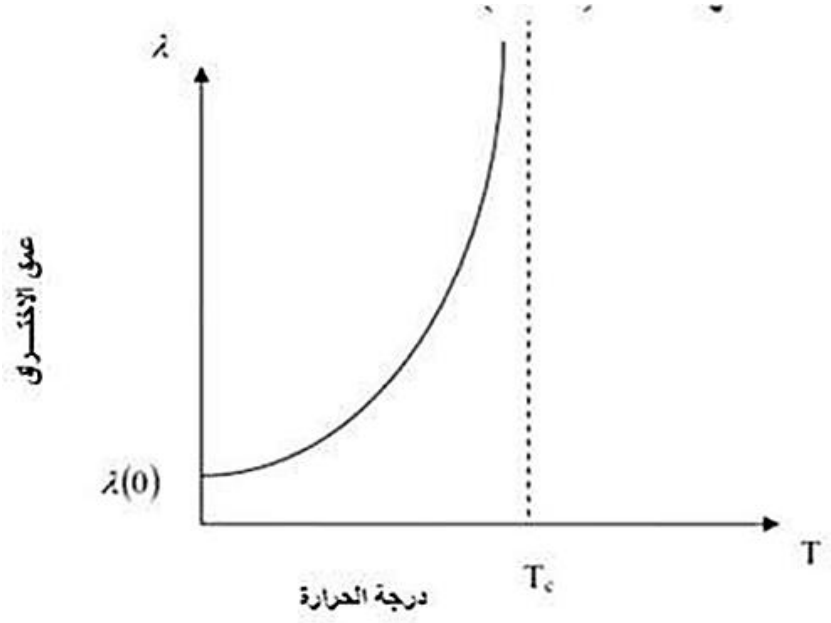
m : تمثل تركيز حاملات شحنة كثافة الإلكترونات التي تتغير بدلالة درجة الحرارة وفق العلاقة التالية :

$$n = n_0(1-\frac{T}{T_c})^{-1/2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (12-I)$$

أما علاقته بدرجة الحرارة T فتعطى بصيغة لندن:

$$\lambda_l = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13 - \mathrm{I})$$

ويمكن تمثيل هذه العلاقة في الشكل(I -15).



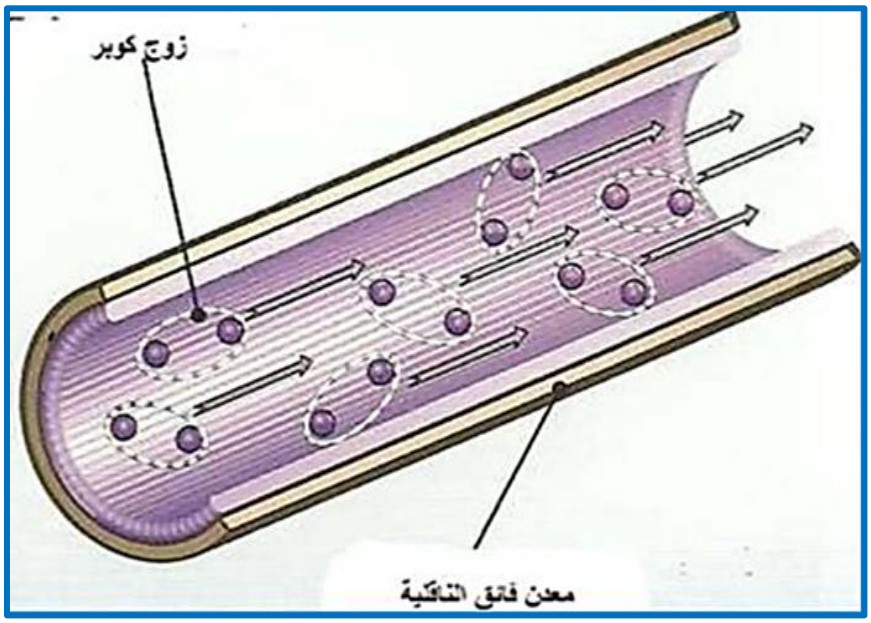
الشكل(I– 15) : منحنى يوضح تغيرات λ بدلالةT [38].

I-5-3 نظرية BCS

هي نظرية وضعت من قبل العلماء " Cooper Bardeen, Schrieffer"، الموضحة صورهم في الشكل (I-16) سنة 1957 واشتهرت باسم BCS[1]، وتعتبر أول نظرية ميكروسكوبية فسرت الناقلية الفائقة التقليدية.

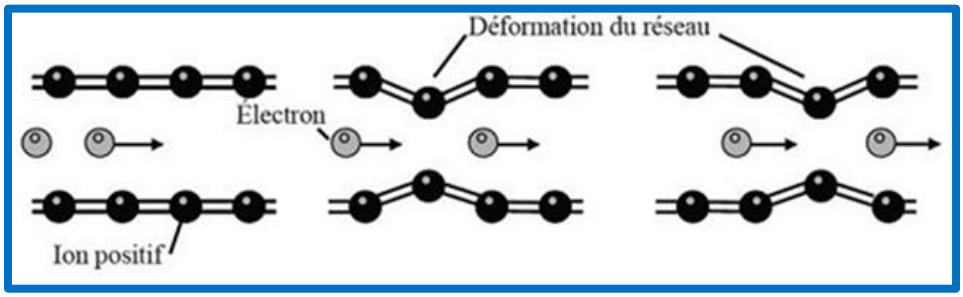
الشكل(I-16): العلماء "Bardeen, cooper, Schrieffer" [1].

المبدأ الأساسي لهذه النظرية يعتمد على التفاعل الضعيف بين الإلكترونات والشبكة ويؤدي هذا التفاعل إلى تكوين ما يسمى بأزواج كوبر نسبة إلى العالم كوبر حيث يحدث تجاذب بين الإلكترون ونظيره عن طريق الشبكة البلورية [1] كما يبينه الشكل(I-17) .



الشكل(I-17) : رسم توضيحي لأزواج كوبر [39].

عندما يمر الإلكترون بين الأيونات فإنه ولمدة زمنية قصيرة جدا يؤدي إلى إنجذابها إليه مما يجعلها متقاربة من بعضها وبالتالي زيادة تركيز الشحنة الموجبة لحظيا في المنطقة، هذا يجعل الإلكترون الأول محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة أكبر من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني. فتتغلب قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما كما في الشكل(I -18)، وهذا ما يطلق عليه حسب النظرية الكمية بمبدأ تبادل التفاعل من خلال الفونون [36].



الشكل(I-18) :الشبكة البلورية [40].

إن زوج الإلكترونات يعتبر بوزونا له سبين صحيح وبالتالي فهو يخضع لقواعد إحصاء بوز-اينشتاين ووجوده في هذه الحالة يمكنه من الحركة داخل الشبكة البلورية دون احتكاك. إن تكون الأزواج الإلكترونية يجعل الشبكة البلورية لا تؤثر في حركتها على الإطلاق فتتحرك دون مقاومة مما يسبب حصول ظاهرة الموصلية الفائقة بمجرد التبريد إلى درجة حرارة معينة تنقسم الإلكترونات إلى جزء عادي وجزء فائق وبالتالي تتكون فجوة في الطاقة بين الحالات التي تحتوي على الأزواج الإلكترونية والحالات التي تحتوي على إلكترونات عادية، تعد هذه الفجوة ميزة خاصة بالموصلات الفائقة وتنص نظرية "BCS" على علاقة تربط طاقة الفجوة E_g بدرجة التحول للناقل الفائق عند الصفر المطلق .[38]

$$E_g = 3.53\, K_B\, T_C \quad \text{.....(14-I)}$$

حيث : K_B ثابت بولتزمان.

وتعد هذه العلاقة من أهم ما توصلت إليه النظرية حيث تؤكد أن طاقة الفجوة مرتبطة مباشرة بالدرجة الحرجة وتوجد علاقة أخرى تبين قيمة المجال المغناطيسي الحرج للنواقل الفائقة وتكتب كالتالي[38] :

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

حيث:

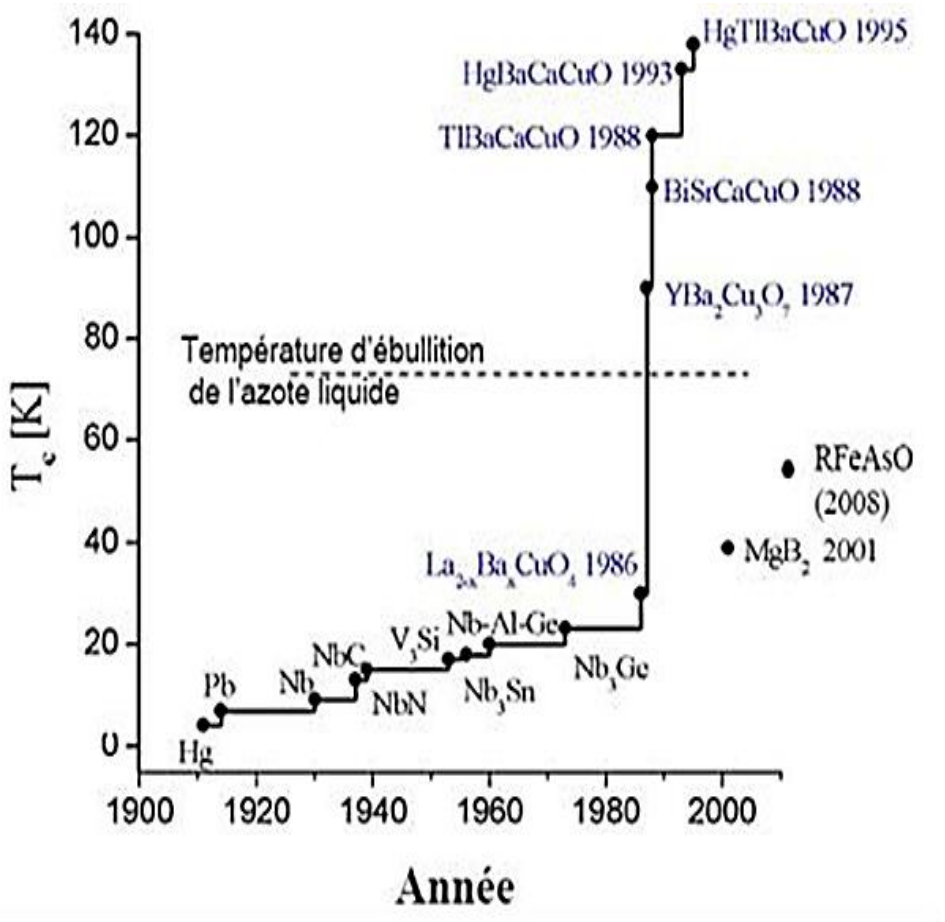
α=ثابت.

$H_C(0)$:المجال الحرج عند صفر مطلق.

I-6 النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة الحرجة العالية (HTCS)

لسنوات طويلة اعتقد العلماء أن الناقلية الفائقة لا تحدث إلا عند درجات الحرارة المنخفضة. في عام 1986 اكتشف الفيزيائيان الألمانيان يوهانس بيدنورتز و كارل مولر أنه يمكن لمادة خزفية مكونة أساسا من النحاس أن تكون ناقلا فائقا عند درجات الحرارة حيث T_C =35K° [41]، ومثال على ذلك المركب($LBCO،CuO_4{}_2(La;Ba)$) وهو أن ناقل فائق ذات درجة حرارة عالية بلغت درجة حرارته الحرجة (T_C) إلى 30K° [7]، حيث اكتشف علماء آخرون لاحقا مواد ذات درجات حرارة أعلى وذلك عند درجة حرارة تصل إلى 138K° من قبل علماء كورين سنة 1996 الشكل(I -19). وركز جزء كبير من الأبحاث على البنية البلورية لهذه المواد لأن فهمها أساسي لمعرفة خصائصها.

تتكون هذه المركبات من شرائح ذرية من أكسيد النحاس مفصولة بطبقات من شرائح أيونات الإنتقال أو أكاسيد أخرى. العنصر المشترك والأساسي في كل مركبات HTCS هو وجود صفائح النحاس الأكسجن (CuO_2) ولذلك سميت بالنحاسيات فائقة التوصيل[42].



الشكل (I-19): التطور الزمني لدرجة الحرارة الحرجة للمواد الفائقة [32].

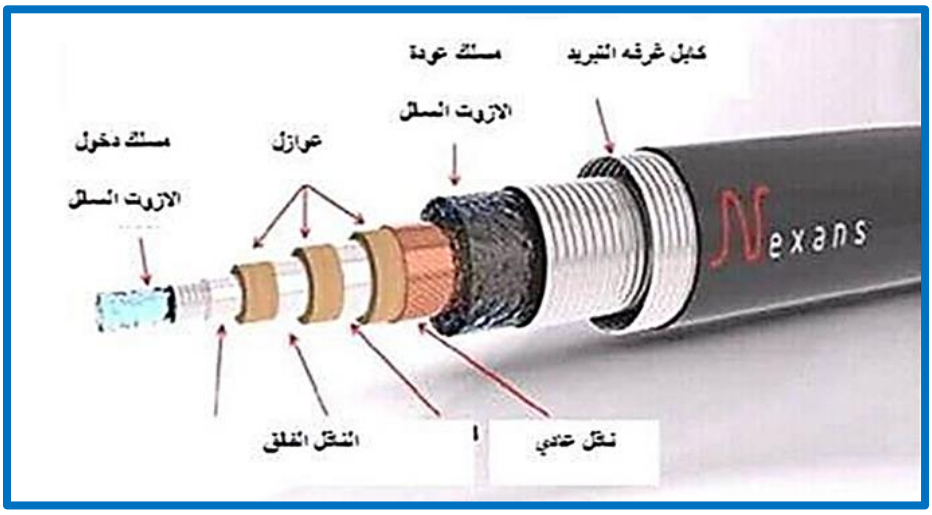
I -7 تطبيقات النواقل الفائقة:

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

I -7-1 تطبيقات الخصائص الكهربائية

- **كابلات القدرة:**

هي أسلاك كهربائية مصنوعة من مواد فائقة الناقلية يمكنها نقل تيارات عالية دون ضياع في الطاقة ولديها قدرة تحمل أكبر من كابل نحاسي بنفس الأبعاد والمواصفات [43] كما هو موضح في الشكل (I - 20).



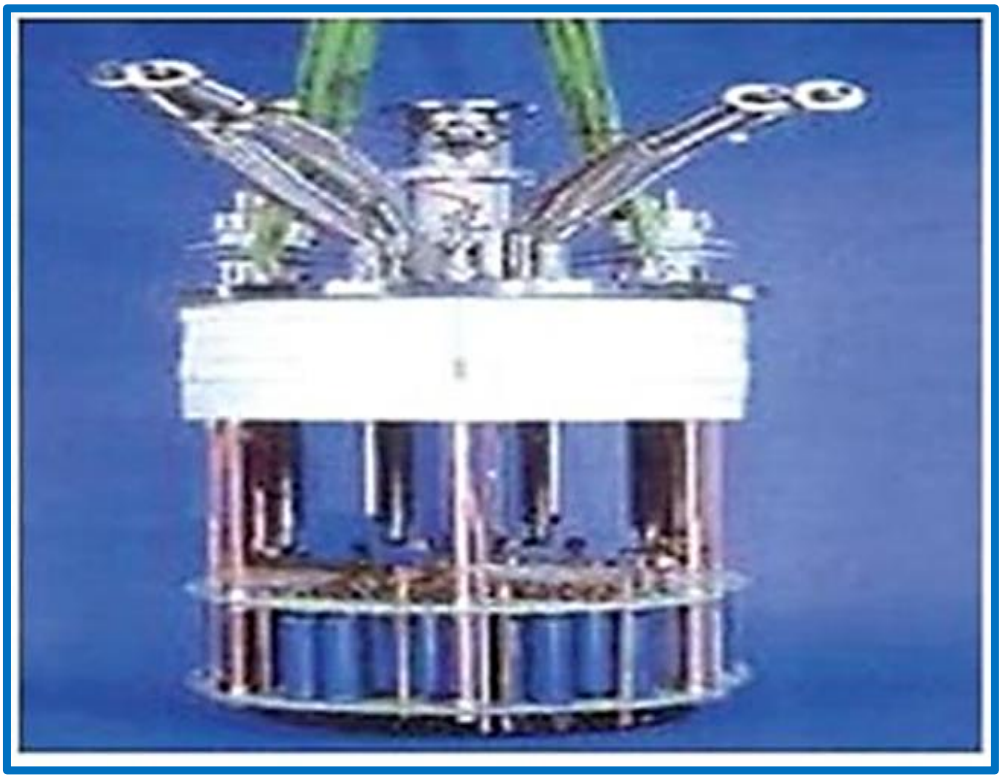
الشكل(I-20): صورة لكابلات القدرة [44].

□ الآلات الكهربائية

إن استخدام المواد فائقة الناقلية في المحركات الكهربائية تؤدي إلى زيادة المجال المغناطيسي وتحسين الكفاءة في إنتاج الآلات مع إمكانية تصغير الحجم والكتلة [45].

□ محددات التيار

تعتمد على الإنتقال السريع من حالة ناقلية فائقة إلى الحالة الطبيعية مما يجعلها فعالة في التحكم بالتيار [46]، كما في الشكل (I -21):

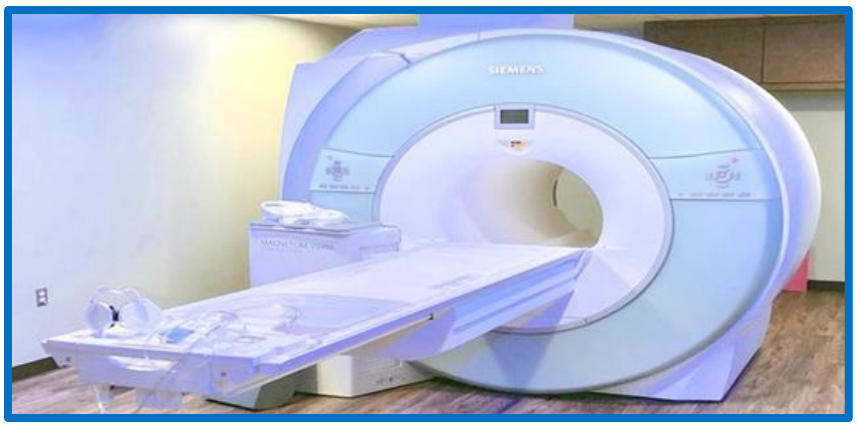


الشكل(I-21): محددات التيار[47].

I -7-2 تطبيقات الخصائص المغناطيسية

التطبيقات الطبية

تستخدم في أجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) والرنين المغناطيسي النووي (NMR) [48]. خاصة لدراسة الإشارات الكهربائية والمغناطيسية الصغيرة الصادرة عن المخ والقلب والجهاز العصبي وذلك بتوفير بيئة خالية من المجالات المغناطيسية الخارجية [49].



الشكل(I-22): جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي [50].

القطارات الفائقة

تعتمد فكرة تصميم هذه القطارات على ظاهرة الطرد المغناطيسي حيث تطفو عربات القطارات المصنوعة من مواد فائقة التوصيل فوق مغناطيس فائق القوة مما يلغي الاحتكاك بين العربات والقضبان ويساعد على زيادة سرعتها ولهذا سميت بالقطارات الفائقة وتتميز بسرعة تفوق550 Km/h[51].

الشكل(I-23): القطار المغناطيسي الفائق[47].

المغناطيس الفائق

تستخدم المواد فائقة الناقلية في صنع المغناطيس الفائق وذلك بتبريده بالهليوم السائل بحيث تصبح المقاومة الكهربائية للملفات مساوية للصفر، حتى عند تسخين الأسلاك مما يؤدي إلى عدم فقدان الطاقة ولهذا يكفي مصدر تيار منخفض لتمرير التيار لكن يشترط الحفاظ على درجة حرارة الهليوم السائل للحصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس العادي بعشر مرات [52].

I –8 مركبات النظام Bi- Sr- Ca- Cu-O

أدى اكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات الحرارة الحرجة المرتفعة في أكاسيد النحاس إلى تقدم ملحوظ في أبحاث كيمياء الصلبة، حيث تم اكتشاف عائلة جديدة من المركبات فائقة التوصيل تمتلك

درجات حرارة حرجة مرتفعة ويعود ذلك أساسا لاحتوائها على عنصر البسموث (Bi). يتميز هذا النظام بالصيغة الكيميائية العامة [53]:

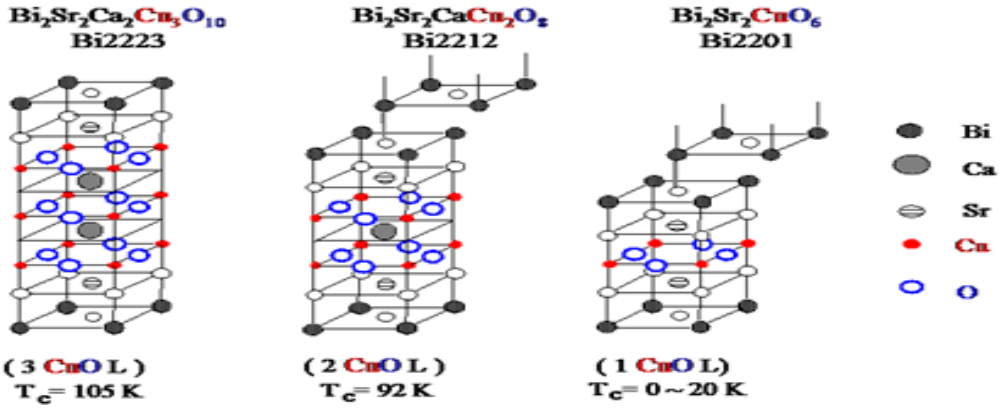
$$Bi_2\,Sr_2\,Ca_{n-1}Cu_n\,O_{2n+4+d}$$

حيث n = 1، 2 أو 3 وهي توافق الأطوار Bi -2201، Bi -2212، Bi -2223 على التوالي وتمتلك درجات حرارة حرجة 23K، 85K، 110K على الترتيب. d: قيمة الحيود عن الستوكيومترية.

يضم النظام Bi- Sr- Ca- Cu-O طورين رئيسيين هما[54]

- الطور $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ درجة حرارته الحرجة 110K ويرمز له بالرمز Bi -2223.
- الطور $Bi_2Sr_2Ca\,Cu_2O_{8+d}$ درجة حرارته الحرجة 85K ويرمز له بالرمز Bi-2212.

تختلف هذه الأطوار بعدد مستويات CuO_2 وتقل المسافة بين السلاسل Cu-O بزيادة عدد هذه المستويات الشكل(1-24). تعد مستويات CuO_2 مسؤولة عن ظاهرة التوصيل الفائق، بينما تؤدي السلاسل Cu-O دور خزان للشحنات التي تزود هذه الأكاسيد بالحاملات الفائقة[55].



Tc=110K **Tc=85K** **Tc=23K**

الشكل(I -24): البنية البلورية لأطوار العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ [32].

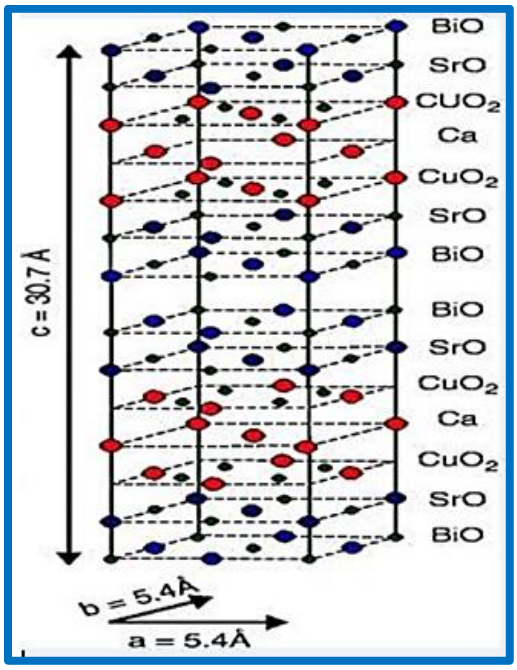
نبين أيضا في الجدول(I-2) التالي النظام البلوري للعائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$.

الجدول(I -2): النظام البلوري لأطرار النظام BSCCO

الطور	النظام البلوري	ثوابت الشبكة(Å)	الدرجة الحرجة(K°) T_C
Bi-2201	رباعي	a=3.828 ;c=24.63	23
Bi- 2212	رباعي	a= 3.830; c= 30.76	85
Bi- 2223	رباعي	a= 3.830;c=37.13	110

I -8-1 البنية البلورية للطور Bi -2212

تكون المستويات CuO_2 في الطور Bi -2212 مفصولة بمستويات مكونة من ذرات الكالسيوم (Ca) التي لاتحتوي على الأكسجين (O)، كما تكون المستويات CuO_2 ومستويات (Ca) محصورة بين المستويات SrO والمحصورة بدورها بين المستويات BiO كما يبينه الشكل(I -25) [57].



الشكل(I-25): توزيع المستويات الذرية في بنية الطور Bi-2212 [57].

الجدول(I -3): يمثل احداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور Bi-2212 [58].

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

I -8-2 أثر التطعيم على البنية البلورية Bi -2212

التطعيم هو عملية استبدال ذرات معينة بذرات أخرى أو إضافة ذرات بمقادير تكون عادة صغيرة في المركب الأصلي الذي غالبا ما يصحبه تأثير على الخواص البنيوية والفيزيائية مثل درجة الحرارة الحرجة T_C حيث تتغير ناقلات الشحنة عند التطعيم وتغير عدد ذرات الأكسجين ترتيبها في المستويات CuO_2. إن نقص الأكسجين والتطعيم يؤثران في التركيب البلوري والخواص الكهربائية وهذا التأثير

يشكل عامل مساعد لفهم آلية النقل الفائق في درجة حرارة عالية [59]. وفي الجدول (I -4)نلخص بعض التأثيرات الناجمة على التطعيم في أعمال سابقة.

الجدول (I-4): بعض حالات التطعيم وتأثيرها على خواص الناقل الفائق.

العنصر المطعم	الصيغة الكيميائية للمركب	الآثار
Pr	$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$	تغير ثوابت الشبكة بزيادة نسبة التطعيم في مكان Ca فترتفع قيمة الثابت a وتنخفض قيمة c. [60]
V	$Bi_{1.6-y}V_yPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_d$	ارتفاع كثافة التيار بزيادة قيمةy [61].
Al	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Al_xO_{10}$	انخفاض الحجم فائق الناقلية في العينة بزيادة نسبة الألمنيوم [62].
Cd	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_{10}$	ارتفاع T_C بانخفاض x وتحول الطور من 2223 إلى الطور 2212 عندما x= 0.02[63].
Pb	$Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	استقرار الطور 2223 من أجل كميات لا تتجاوز 20% في مكان Bi.

I-9 الخاتمة

في هذا الفصل تم التعريف بظاهرة الناقلية الفائقة، وأنواع النواقل الفائقة وأهم نظرياتها وتطبيقاتها بالإضافة إلى عرض للبنية البلورية للنظام التي تنتمي إليها العينات التي سيتم دراستها، وما مدى تأثير التطعيم عليها إنطلاقا من دراسات سابقة.

مراجع الفصل الأول

المراجع العربية

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

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

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

[5] ع. الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الدار العربية للنشر والتوزيع، (2003).

[13] ز. طارق خضير، "المواد فائقة التوصيل وتطبيقاتها الصناعية"، المقال العلمي الأسبوعي، كلية العلوم، جامعة ديالى (2015).

[14]محمد أحمد عيد و سماح. "برنامج مقترح في علوم وتكنولوجيا النانو (NST) لتنمية مهارات التفكير التقويمي والوعي بقضايا تكنولوجيا النانو وتطبيقاتها البيولوجية والبيئية لدى الطالب معلم العلوم". مجلة كلية التربية (أسيوط) .37.12.2 (2021 :(379-437.

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

[24] ن.محمود ،" الاشعة السينية وتطبيقاتها "،الهيئة العربية لطاقة الذرية، تونس، .2008

[25]ف. أحمد كاظم، ف. ماجد حاتم،" دراسة مقارنة لتأثير درجة حرارة التلبيد في درجة الحرارة الحرجة في المركبين "$Bi_{1.7}PbO_3$ و$\mathbf{Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}}$"، مذكرة بكالوريوس في الفيزياء، جامعة القادسية، العراق،2018.

[27] د. ناصر صالح الزايد، مجلة علم المواد، العدد 27، ص 41-44، (نوفمبر 1998).

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

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

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

[59] ع. بوديار، " دراسة خواص مميزة في الأكاسيد" ، أطروحة دكتوراه علوم، جامعة باجي مختار عنابة، الجزائر، (2014).

المراجع الأجنبية

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[12] W.D. Callister, " Il s'agit du Hg Ba2 Ca2 Cu3 O8 ", Modulo EditeurN,p.62, 2001

[16]W. Meissner et R. Ochsenfeld, "Ein neuer Effekt bei eintritt der Supraleitfähigkeit", Naturwissenschaften 2, p.787-788, (1933).

[17]J. M. Tarascon, L. H. Green, B. Greene, B. G. Agley, W. R. McKinnon, P. Barboux, G. N. Hull: "In Novel Superconductivity", Plenum Edition, New York, 1987, p.705, (1987).

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

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

[21] J. Duron, "Modélisation de Matériaux supraconducteurs-application à unlimiteur de courant", N°3469, 2006.

[22] M.H. KORICHI et L. GUEDJATI, "Etude modélisation et réalisation d'umsystème de lévitation à base de supraconducteur", Thèse d'Ingénieur, Universit de Biskra, 2010.

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

[26]P.Yamina,"Modélisation des Phénomènes Electromagnétyque et Mécaniques Couplés par la Méthode des Volumes Finis, Univ de Batna Mémoire de Magister, 2012.

[28] Ph. Mangin, " Supraconductivitè: un condensate de physique", Ecole des Mines de Nancy, Sèminaire IFR matériaux, .(2003)

[29] J.Bardeen, R. kummel and A.E.Jacobs, L.Tewordt, Phys. Rev, .(1969), 569-555P 187,

[30] A.Abrickosov, Zh. Eksp. (1957) Teor.Fiz 32,

"[31]," lisation de supracoduceurs et Mesures éMod " I.Klutsch, , (2003), 17-, Instit Grenoble, P15"se de doctoratèTh

[32] M.Tinkaam,"Introduction to superconductivity ", Ed- McGRAW-HILL Inc, (1996).

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

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

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

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

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

[42] G. J. McIntyre, A. Renolt. G. Collin. Phys. Rev. B.37,5148 (1988).

[43] c.Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller, " Fabrication of $YBa_2Cu_3O_7$ step-edge Josephon jinctions for low- Noise dc-SQUIDs"Supercond Sci.Technol. 11,P 1311, 1998.

[44] P. Tixador et Y. Brunet, "Supracoducteurs – Applications de puissance à haute température critique"Article dans le Tchnique de l ' ingénieur, D2705, 2008.

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

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

[47] M . hafiane, and M. bendaoud, " Modélisation des phénomenes magnetothermique dans les dispositifs de limiteur de courant à base de supraconducteur à haute température critique" mémoire master, université kasdi merbah ouargla ,2015.

[48] Z. necib, H. maraf, " Analyse de L ' énergie Dissipqtive Dans Les Limiteurs de Courant Inductif Pour Les Systèmes D é'nergie"

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

[53] F.Kazzoula, "Thèse de magister", Université de Constantine (1996).

[54] T. Leventouni and al, "High-Temperateure Superconductors", Vol.1,Ed - DGM, P245, .(1991)

[55] Y.Matsui and al, "Studies of high temperateure superconductors", Vol.5, Ed -Nova – Science (1990) .

[56] Tchniques de I'Ingénieur, "Traité d' électronique" , p111-356, .(1995)

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

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

[60] X. Sun, X. Zhoo, W. Wu, X. Fan, X-G. Li, H. C. Ku, Pr-doping effect on the structure and superconductivity of $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$, Physica C: Superconductivity, 307(2-1), 67-73, .(1998)

[61] I. H. Gul, M.A. Rahman, M. Ali and A. Maqsood, Physica C, 432, p 71-80, (2005).

[62] F. Bouaicha, M. F. Mosbah and M. Hamel, J. Superconductivity News, Nov, 2012.

[63] I. Hamadneh, A. Agil, A. K. Yahya and S. A. Halim, Physica C, 463, p 207-210, (2007).

المواقع الإلكترونية:

[15] http://www.marefa.org/ index.php/(27-03-2026).

[34] http://www.phys-sa.com/ showthread.php(28-03-2026) .

[35] http://mazinalshamery.--#1042وصلة ممنوعة topic # --/t2510- (2026-03-28) .

[41] http://www.explainthatstuff.com/ superconductors.htm.(2026-03-31).

[50] http: //radiologyassist.com/ news/differences-3t-and-15t-machines

(03-04-2026).

الفصل الثاني: تحضير العينات وطرق تشخيصها

II-1 المقدمة

يعتمد تحضير وتشخيص العينات على طبيعة المركب المدروس. وفي هذا الفصل، سنستعرض أهم الطرق المستخدمة في تحضير عينات الطور2212- Bi المنتمي إلى نظام المركبات BSCCO، مع التركيز على البروتوكول التجريبي الذي اعتمدناه في تحضير العينات المعنية بالدراسة. كما سنتناول بالتفصيل تقنيات التحليل والتشخيص التي استُخدمت لدراسة هذه العينات.

II-2 طرق تحضير عينات النظام BSCCO

توجد عدة طرق لتحضير المواد فائقة الناقلية، ويمكن تصنيفها بشكل عام إلى مسارين رئيسيين: مسار رطب ومسار جاف.

يتميّز المسار الرطب بإمكانية الحصول على مسحوق عالي التجانس مكوّن من حبيبات دقيقة جدًا، حيث يعتمد التحضير فيه على عمليات الإذابة، والترسيب، والتجفيف.

أما المسار الجاف، فيعتمد أساسًا على تفاعلات في الحالة الصلبة، ويُعد من الطرق البسيطة من حيث التنفيذ، كما يتطلب تجهيزات ووسائل مادية أقل. ومن بين أكثر الطرق استخدامًا في تحضير المواد فائقة الناقلية نذكر:

- طريقة النمو بالنسيج المنصهر (MTGP - Melt Textured Growth Process).
- طريقة المحلول-هلام (Sol-Gel).
- طريقة الترسيب.
- طريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

وتُعد كل من طريقة المحلول-هلام (Sol-Gel) وطريقة التفاعل في الحالة الصلبة من بين أكثر الطرق اعتمادًا نظرًا لفعاليتها وسهولة تطبيقها.

II-2-1 تقنية محلول–هلام (Sol–Gel)

تُعدّ تقنية محلول–هلام من الطرق الفعّالة لتحضير الأكاسيد غير العضوية، حيث تنطلق من نظام غروي (هلامي) يتحول تدريجيًا إلى بنى زجاجية صلبة غير متبلورة عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا. وتهدف هذه التقنية إلى الحصول على أطوار مستقرة نسبيًا ضمن شروط حرارية محددة، انطلاقًا من الطور السائل (المحلول). كما تتميز بقدرتها على إنتاج مواد متجانسة ذات خصائص دقيقة، غالبًا بأبعاد نانوية [1].

يعتمد تصنيف الهلام الناتج عن هذه التقنية على طبيعته البنيوية، حيث يُقسم إلى نوعين رئيسيين [2]:

- الهلام البوليمري (Polymeric Gel): يتميز ببنية شبكية ناتجة عن ترابط سلاسل بوليمرية ممتدة.
- الهلام الحبيبي (Particulate Gel): يتكون من تجمعات لجسيمات أو حبيبات ناتجة عن تلبّد الجزيئات في المعلق الغروي.

II-2-2 مبدأ تقنية محلول–هلام

تعتمد تقنية محلول–هلام على تحويل محلول يحتوي على مركبات معدنية أو جسيمات دقيقة جدًا معلقة في وسط سائل إلى مادة هلامية لزجة. يتم ذلك من خلال تفاعلات كيميائية وقوى سطحية تؤدي إلى تكوين شبكة مترابطة داخل المحلول، مما ينتج عنه هلام مكوَّن من بنية ثلاثية الأبعاد من الجزيئات الغروائية المرتبطة ببعضها البعض [3]

II-2-3 التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول–هلام

II-2-3-1 مرحلة الحلمأة (Hydrolysis)

في هذه المرحلة، تخضع المواد الأولية مثل أملاح المعادن لتفاعل مع جزيئات الماء، مما يؤدي إلى تفككها وتكوين مركبات وسيطة نشطة كيميائيًا. يمكن تسريع هذه العملية باستخدام محفزات حمضية أو قاعدية، وذلك للتحكم في سرعة التفاعل وتحسين خصائص النظام الناتج.

II-2-3-2 مرحلة التكاثف (Condensation)

بعد الحلمأة، تبدأ الجزيئات المتكونة بالتفاعل مع بعضها البعض من خلال روابط كيميائية، مما يؤدي إلى تكوين تجمعات متزايدة الحجم تتطور تدريجيًا إلى شبكة مترابطة. ومع استمرار هذه العملية، تتشكل بنية هلامية متماسكة ذات خصائص فيزيائية وكيميائية محددة.

II-2-3-3 مرحلة التجفيف

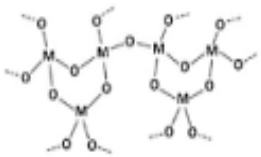
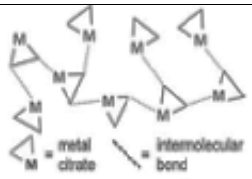
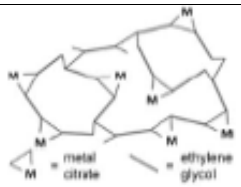
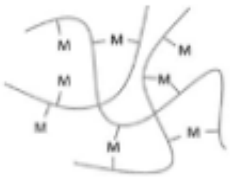
تتمثل هذه المرحلة في إزالة المذيب من الهلام للحصول على المادة النهائية. تؤثر طريقة التجفيف بشكل كبير على البنية المجهرية للمنتج، حيث يمكن أن ينتج عنها مواد مسامية منخفضة الكثافة، أو أغشية رقيقة، أو حتى ألياف، حسب شروط التجفيف والتطبيق المطلوب.

تُستخدم تقنية محلول–هلام في تصنيع الزجاج والسيراميك المتطور، والألياف الدقيقة، والمساحيق الكثيفة. وتُساهم هذه التقنية أيضًا في تحضير المواد، إضافة إلى استخدامها في الإلكترونيات والضوئيات، وصناعة الألياف الزجاجية البصرية [3]، فضلًا عن دورها على المستويين الصناعي والزراعي.

II-2-4 انواع طريقة محلول هلام :

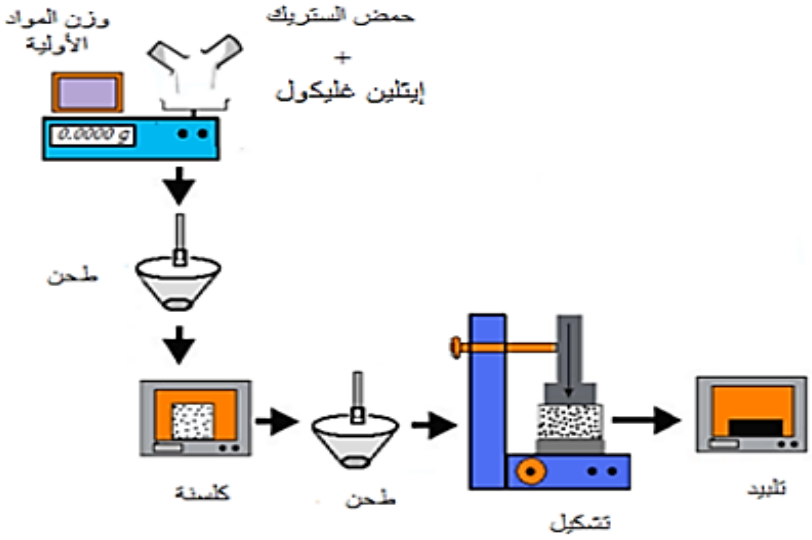
يمكن تصنيف طريقة محلول هلام حسب الهلام المستعمل كما في الجدول (II-1) التالي

الجدول (II -1): تصنيف الهلام حسب طريقة محلول-هلام المستعملة [4]

انواع الهلام	الرابطة	المصدر	شكل الهلام
غرواني	الجزيئات متصلة بواسطة رابطة فاندرفالس او الرابطة الهيدروجيني	اكسيد المعادن او محاليل هيدروكسيلية	
البوليمرات اكسانو معدنية	البوليمرات غير عضوية المتصلة بروابط تكافؤية	التحلل الحراري و تكثيف الكوكسيدات	
المعادن المعقدة	ترابط ضغيف للمعادن المعقدة	محاليل مركزة للمعادن المعقدة	
بوليمر معقد 1	البوليسترات العضوية المتصلة بروابط تكافؤية	البوليسترة	
بوليمر معقد 2	البوليسترات العضوية متصلة فيما بينها بروابط جزيئية	محاليل الاملاح المعدنية	

II-2-5 طريقة بيشيني المعدلة

تُعدّ طريقة Pechini المعدلة إحدى الطرق الكيميائية الرطبة البسيطة المستخدمة في تحضير المواد، وهي تندرج ضمن تقنيات المحلول–الهلام، حيث تعتمد على خطوات رئيسية مشابهة لهذا الأسلوب. ظهرت هذه الطريقة لأول مرة سنة 1967 على يد بيشيني[1] ، وتُعرف أيضًا بطريقة المعقدات القابلة للبلمرة. ترتكز هذه التقنية على استخدام أحماض كربوكسيلية مثل حمض الليمون و مركب الـ EDTA لقدرتهما على تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات المعدنية. بعد ذلك، تُسخَّن المحاليل الناتجة بوجود عامل مساعد على البلمرة مثل الإيثيلين غليكول (EG)، مما يؤدي إلى تكوين مادة هلامية بوليمرية ثلاثية الأبعاد تحتوي على المعقدات المعدنية موزعة بشكل متجانس داخل الشبكة، وهو ما يساهم في تحسين تجانس الخليط وضمان توزيع أفضل للعناصر المكونة [1]. يتلخص بروتوكول التجريبي لهذه الطريقة في الشكل (II-1) أدناه.



الشكل (II -1): مراحل تحضير العينات بطريقة بيتشيني المعدلة [5] .

II-2-6 مزايا طريقة (محلول-هلام)

تتميز تقنية "المحلول-هلام" بمجموعة من الخصائص التقنية المتفوقة على بقية الطرق، نذكر منها[6] .

- **التجانس الجزيئي**: إنتاج مساحيق ذات درجة تجانس عالية جداً نتيجة لعملية الخلط التي تتم على المستوى الذري أو الجزيئي.
- **التحضير بظروف مخففة**: تتيح إنتاج الأكاسيد المعقدة عبر التحلل الجزيئي في درجات حرارة منخفضة، مما يساهم في خفض استهلاك الطاقة الحرارية مقارنة بطرق التفاعل الصلب.
- **استحداث أطوار جديدة**: القدرة على تخليق أطوار بلورية مبتكرة انطلاقاً من بنى صلبة غير منتظمة (عشوائية).
- **كفاءة التبلور**: الوصول إلى البنية البلورية النهائية عند درجات حرارة أقل بكثير من الطرق التقليدية الأخرى.

II-2-7 عيوب طريقة (محلول-هلام)

بالرغم من المزايا المذكورة، إلا أن هناك بعض المآخذ والعيوب التي تعيق هذه الطريقة، ومنها [6]

- **الإفراط في المذيبات**: الاعتماد على كميات كبيرة من الوسائط السائلة والمذيبات.
- **المخلفات الكيميائية**: احتمال ترسب أو بقاء جذور الهيدروكسيل والكربونات في المنتج النهائي حتى بعد عمليات التلبيد.
- **البطء الزمني**: قد تستغرق عملية التحول إلى حالة "الهلام" فترة زمنية طويلة تتراوح بين ساعات وأيام.
- **التكلفة المادية**: تعتبر المواد الأولية (Precursors) المستخدمة في هذه التقنية باهظة الثمن مقارنة بمواد تفاعل الحالة الصلبة.
- **النواتج الغازية الضارة**: تصاعد غازات ملوثة أو سامة أثناء المعالجة الحرارية مثل NH_3 وCO_2.

لقد تم اختيار طريقة بيشيني المعدلة (Modified Pechini Method) كمنهجية أساسية في هذا البحث لتحضير العينات.

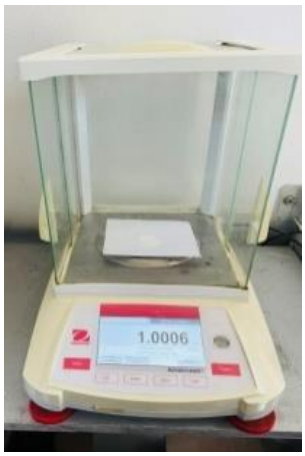
II-3 البروتوكول التجريبي لتحضير العينات

للتمكن من تحضر عينات الطور Bi-2212، تتبعنا الخطوات التالية:

II-3-1 مرحلة الوزن

تم تحضير العينات انطلاقًا من نترات البزموث المميهة $Bi(NO_3)_3,6H_2O$، نترات السترونتيوم $Sr(NO_3)_2$، نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$، ونترات النحاس المميهة $Cu(NO_3)_2,5H_2O$، بالاضافة إلى أكسيد التنغستن W_2O_3 كمصدر لعنصر التنغستن، وذلك وفق النسب الستوكيومترية المحددة تم وزن الكتلة المناسبة والمتكافئة من المواد الأولية باستعمال ميزان حساس من نوع OHAUS بدقة تصل إلىg 10^{-4}. الشكلين (II-2) و (II-3) أدناه يبينان هذه المرحلة و يوضح الجدول (II-2) رموز العينات المحضّرة والصيغ الكيميائية المقابلة لها حسب نسب التطعيم المختلفة لعنصر التنغستن(W=x)

الشكل(II-2) : المواد الأولية المكونة للعينات.



الشكل(II-3): ميزان إلكتروني حساس.

الجدول (II-2):التعريف بالعينات.

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	نسبة التطعيم x ب W
12-0	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$	x=0
12-05	$Bi_2Sr_2CaCu_{1.95}W_{0.05}O_{8+d}$	x = 0.05
12-10	$Bi_2Sr_2CaCu_{1.9}W_{0.10}O_{8+d}$	x=0.10

II-3-2 مرحلة الانحلال

بعد الانتهاء من عملية الوزن، نضيف حجما قدر 45 ml من الماء المقطر و 2 ml من حمض النتريك HNO_3 بتركيز% 63 إلى البيشر ثم نضعه فوق جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة 70°C وبسرعة دوران600 tr/min إلى غاية الحصول على محلول متجانس لونه أزرق شفاف كما هو موضح في الشكل (II-4).

الشكل (II-4): المحلول المتحصل عليه عند بداية الإنحلال.

II-3-3 مرحلة التهليم والاحتراق

بعد التأكد من الانحلال التام وتجانس المحلول، نضيف كمية متساوية من حمض الليمونH_2O ($C_6H_5O_7$) وملح الـ ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) EDTA، بالإضافة إلى حجم قدره 2 ml من الإيثيلين غليكول (EG)، ثم يتم رفع درجة الحرارة الى 110 °C مع المحافظة على سرعة الدوران ثابتة، لفترة زمنية مدتها 15 min بعد ذلك نرفع درجة الحرارة تدريجيا بمعدل 1°C/min حتى الوصول الى 170 °C حيث يترك المزيج تحت هذه الظروف إلى غاية تشكل الهلام الشكل (II-7). بعد الحصول على الهلام يتم حرقه عند 350 °C للحصول على المسحوق الاولي الشكل (II-8).

الشكل (II-5): المواد العضوية المضافة.

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

الشكل (II-7): تشكل الهلام.

الشكل (II-8):احتراق الهلام.

II-3-4 مرحلة السحق

بعد احتراق العينات، يتم طحنها يدويًا باستعمال هاون من العقيق (Agate mortar) كما هو موضح في الشكل، وذلك لمدة تقارب نصف ساعة بهدف الحصول على مسحوق ناعم ومتجانس، تمهيدًا لإخضاعه للمعالجة الحرارية خلال الكلسنة.

الشكل (II-9): طحن المساحيق في هاون من العقيق.

II-3-5 مرحلة الكلسنة

تُعدّ المعالجة الحرارية خطوة أساسية تهدف إلى إزالة بقايا الكربون والشوائب من العينة الأولية، حيث وُضعت العينات داخل فرن كهربائي من نوع NAUBERTHERM المبين في الشكل (II-10) عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا وفق مرحلتين متتاليتين.

في المرحلة الأولى، أُجريت عملية الكلسنة عند درجة حرارة 600 °C لمدة 10 ساعات، مما أدى إلى الحصول على مسحوق ذي لون رمادي غامق. ثم تليها ثانية في درجة حرارة 700 °C خلال 8 ساعات أخرى بعد طحن وسطي بين مرحلتي الكلسنة.

الشكل (II-10): كلسنة للمساحيق في الفرن.

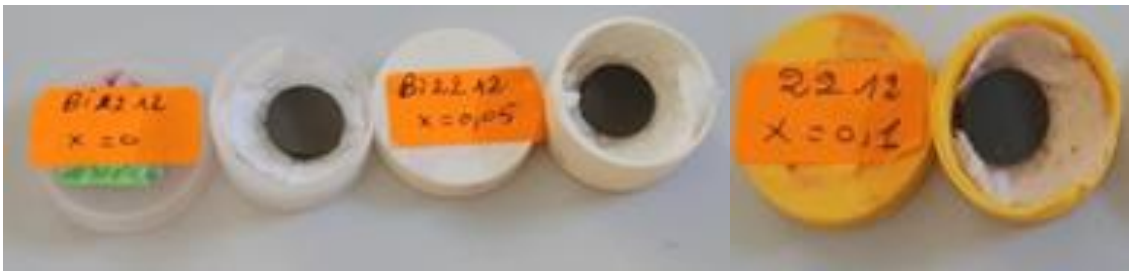
II-3-6 مرحلة التقريص

بعد ذلك الكلسنة نعيد طحن المسحوق ليتم تقُريص المساحيق باستعمال آلة ضغط هيدروليكية من نوع SPECAC تحت ضغط قدره 4 Tonnes/cm^2 لمدة 3 دقائق بقطر 13mm وسماكة 1 mm كما هو موضح في الشكل (II-11).

الشكل(II-11): آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع SPECAC.

II-3-7 مرحلة التلبيد :

تُعدّ عملية التلبيد معالجة حرارية في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة انصهار المركب الذي يتم تحضيره و تهدف إلى تحفيز نمو حبيبات العينة وتقاربها من بعضها البعض. بعد مرحلة الكلسنة الثانية ثم إعادة تقريصها تحت نفس الشروط السابقة، أُجريت عملية التلبيد الاول داخل فرن كهربائي عند درجة حرارة 800 °C لمدة 10 ساعات، ثم يليه تلبيد ثان عند 820 °C لمدة 10 ساعات بهدف زيادة النقاوة و الكثافة للحصول في الأخير على العينات النهائية الموضحة في الشكل (II-12).



الشكل (II-12): العينات النهائية.

II-4 طرق تشخيص العينات

تم تحليل وتشخيص العينات بالاعتماد على أربع تقنيات أساسية لدراسة الأطوار المختلفة، وهي:

- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- حيود الأشعة السينية (XRD).
- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المرفق بمطيافية تشتت طاقة(XEDX).
- التحليل الحراري الوزني TGA

II-4-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR

تُعد الأشعة تحت الحمراء نوعًا من الموجات الكهرومغناطيسية الحرارية التي تنبعث من الأجسام والجزيئات عند درجات حرارة مرتفعة [7]. وتهدف هذه التقنية إلى دراسة البنية الداخلية للمواد دون التأثير على خصائصها، كما تسمح بالتمييز بين الأطوار البلورية وغير البلورية، وتحديد طبيعة الروابط الكيميائية في العينة.

تعتمد هذه التقنية على نطاق طولي للموجة يتراوح بين µm [0.7-50] ، وهو ما يُعرف بمنطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة[8].

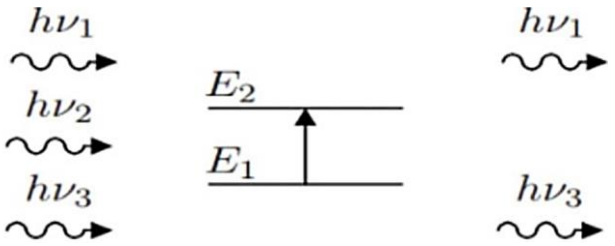
II-4-1-1 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

عند امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء، تكتسب ذراتها طاقة تؤدي إلى إثارتها، وتظهر هذه الإثارة على شكل اهتزازات داخل الجزيء. وتتمثل هذه الاهتزازات في تغير دوري في أطوال الروابط الكيميائية أو في زواياها، نتيجة انتقال الطاقة الاهتزازية بين الذرات.

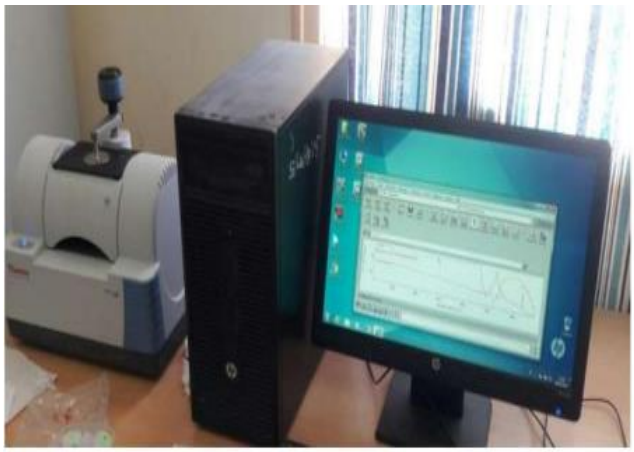
يرتبط كل مستوى طاقي اهتزازي داخل الجزيء بطاقة إلكترونية معينة، حيث تكون هذه المستويات محددة بدقة وفق طبيعة الروابط الكيميائية. وعند تعريض الجزيء لإشعاع مناسب، يحدث امتصاص عند ترددات مميزة تعكس خصائص البنية الجزيئية.

ويعتمد الامتصاص على عدة عوامل [9]، من بينها:

- كتلة الذرات المكونة للجزيء،
- قوة الروابط الكيميائية،
- الهندسة الفراغية للجزيء.



الشكل (**II-13):** امتصاص الأشعة تحت الحمراء[10].



الشكل (II-14): مطياف الاشعة تحت الحمراء المستعمل و لواحقه.

II-4-2 حيود الأشعة السينية XRD

II-4-2-1 الأشعة السينية

أحدث اكتشاف الأشعة السينية تأثيرًا بالغ الأهمية في مختلف المجالات العلمية والطبية والصناعية، حيث أتاحت إمكانية دراسة البنية الدقيقة للمواد وتحديد تركيبها البلوري. وتُعد الأشعة السينية نوعًا من الإشعاعات الكهرومغناطيسية غير المرئية، تشترك مع الضوء المرئي في طبيعتها، لكنها تتميز بطول موجي أقصر بكثير، يتراوح بين و أنغستروم، مما يمنحها قدرة كبيرة على اختراق الأجسام [11]. تتميز الأشعة السينية بطبيعتها المزدوجة، حيث يمكن تمثيلها كموجات كهرومغناطيسية أو كحزم من الفوتونات تنتشر بسرعة الضوء وتحمل طاقة تُعطى بالعلاقة:

$$E= h\upsilon =hc / \lambda \quad \text{.....(1-II)}$$

h :ثابت بلانك $h=6.62.10\text{-}34\ j.s$

C: سرعة الضوء $C=3.10^8 m$

λ :الطول الموجي m

كما أن الأشعة السينية لا تتأثر بالحقول الكهربائية أو المغناطيسية، ما يدل على أنها لا تحمل شحنة كهربائية. ولها عدة خصائص مميزة، من بينها:

- تأثيرها على أفلام التصوير.
- قدرتها على إحداث فلورة في بعض المواد.
- اعتماد طولها الموجي على طبيعة المعدن المستخدم في المهبط [12].

II-4-2-2 قانون براج للحيود

في عام 1913، تمكن العالمان ويليام هنري براج وابنه من صياغة علاقة رياضية أساسية تُستخدم لتحديد المسافات البينية بين المستويات البلورية اعتمادًا على حيود الأشعة السينية، وتُعرف هذه العلاقة بقانون براج، وتُكتب كما يلي:

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

حيث:

n:عدد صحيح.

θ:الزاوية بين الشعاع الوارد والمستوي hkl.

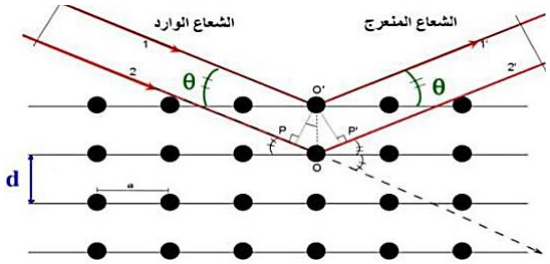
λ:طول الموجة السينية المستعملة.

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

من خلال هذا القانون، يمكن تحديد الزوايا التي يحدث عندها الانعكاس، وبالتالي حساب المسافات البينية بين المستويات البلورية. وبما أن ، فإن ذلك يفرض شرطًا على القيم الممكنة بحيث تكون [13] :

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \quad \text{.....(3- II)}$$

كما يوضح قانون براج أن الحيود يحدث نتيجة تداخل الأشعة المنعكسة عن مستويات بلورية متوازية، حيث تظهر الحزم المنعكسة فقط عند زوايا تحقق شرط التداخل البنّاء [14]



الشكل (II-15): رسم تخطيطي لانعكاس الأشعة السينية [15].

انطلاقًا من منحنى حيود الأشعة السينية، والذي يعبّر عن تغير شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الحيود، يمكن تحديد مختلف المعاملات البنيوية للمادة من خلال مقارنة القيم التجريبية بالبيانات النظرية المتوفرة في قواعد المعطيات. [16]

II-4-2-3 حجم البلورات :

يُعد حجم البلورات من الخصائص البنيوية المهمة التي تؤثر على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمواد. ويمكن تقديره باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) [17] كما يلي:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad \text{.....(4-II)}$$

حيث:

λ:طول موجة الأشعة السينية المستخدمة.

k: معامل شيرر.k=0.9

θ: زاوية الإنعراج وتقدر بالدرجة (°)

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

4-2-4-II البعد بين المستويات :

بالاعتماد على قانون براج، ومع اعتبار ، يمكن حساب المسافة بين المستويات البلورية [18]كما يلي:

$$d_{hkl}= \boldsymbol{\lambda}/2\sin\boldsymbol{\theta} \quad (5\text{-II})$$

5-2-4-II تحديد ثوابت الشبكة

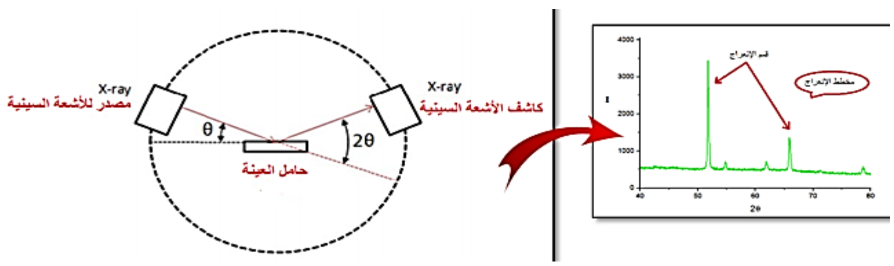
في حالة البنية المكعبة، حيث تكون الأبعاد الشبكية متساوية a=b=c ، يمكن تحديد ثابت الشبكة باستخدام العلاقة التالية المستنتجة من بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) [18] :

$$d_{hkl} = \boldsymbol{a}/\sqrt{\boldsymbol{h}^2 + \boldsymbol{k}^2 + \boldsymbol{l}^2} \quad (6 - \text{II})$$

6-2-4-II جهاز حيود الأشعة السينية

يتكوّن جهاز حيود الأشعة السينية من مصدر للأشعة السينية أحادية اللون، وحامل للعينة، وكاشف لقياس الإشارة، إضافة إلى مقياس زاوي يتحكم في حركة الكاشف. عند تسليط الأشعة على العينة، يحدث حيود نتيجة تفاعلها مع البنية البلورية، ويقوم الكاشف بتسجيل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة الزاوية $\boldsymbol{2\theta}$.

تُعرض النتائج على شكل مخطط يُعرف بـ مخطط الحيود (Diffractogram)كما هو موضح في الشكل (16-II) [19]، والذي يعبّر عن العلاقة بين شدة الإشعاع المنعرج والزاوية، مما يسمح بتحليل البنية البلورية وتحديد الأطوار المختلفة وباستخدام قواعد البيانات القياسية مثل (A.S.T.M)، يمكن مطابقة القمم المسجلة مع القيم المرجعية لتحديد الأطوار البلورية ومؤشرات ميلر الموافقة لها، في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز (PROTO MANUFACTURING) الموضح في الشكل (17-II) و هو من نوع AXRD Benchtop Powder Diffraction System، والمتوفر بمخبر استغلال وتثمين الموارد الطاقوية الصحراوية بكلية العلوم الدقيقة، جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي. حيث كان طول الموجة المستعملة λ_{Cu} =1. 54001Å وبخطوة تسجيل (s/°) 0.1 .

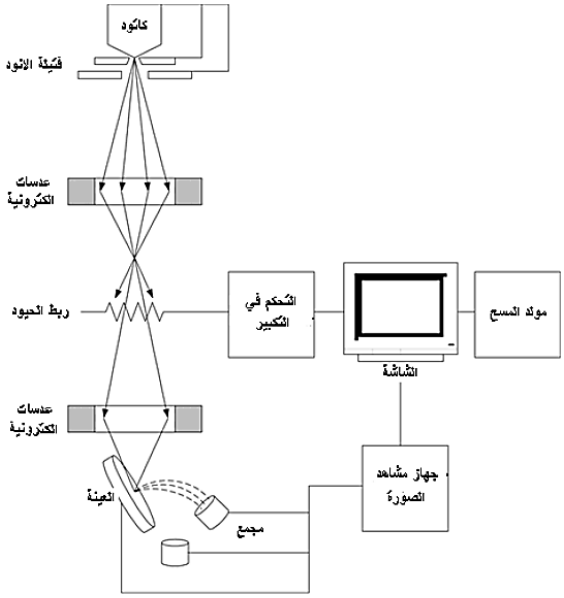


الشكل (16- II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الاشعة السينية [20].

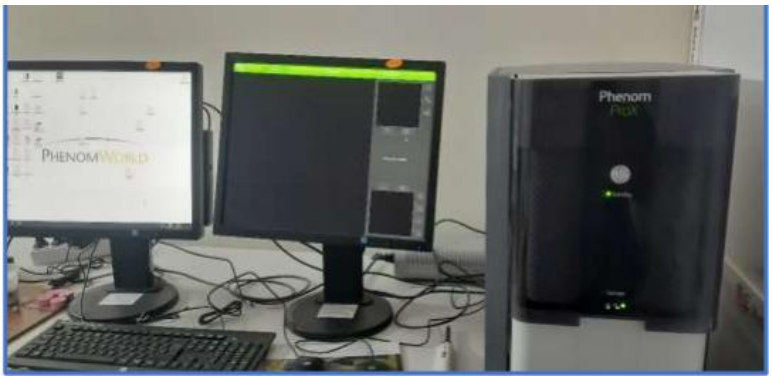
الشكل (II-17): جهاز PROTOالمستعمل في تقنية حيود الأشعة السينية.

II-4-3 المجهر الالكتروني الماسح SEM

يُعدّ المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) من أهم التقنيات المجهرية الإلكترونية المستخدمة للحصول على صور عالية الدقة لأسطح العينات، وذلك بالاعتماد على تفاعل حزمة الإلكترونات مع المادة. كما يوفّر معلومات دقيقة حول البنية والتركيب الكيميائي للمواد الصلبة، مما جعله أداة أساسية في العديد من المجالات العلمية مثل علوم المواد، والبيولوجيا، والكيمياء، والطب، والجيولوجيا[21] ، ويُستخدم هذا الجهاز لدراسة الخصائص المورفولوجية والتفاصيل السطحية للمعادن والمركبات المختلفة. وتعتمد آلية عمله على تسليط حزمة من الإلكترونات الأولية على سطح العينة، مما يؤدي إلى انبعاث إلكترونات ثانوية ناتجة عن تصادم الإلكترونات مع السطح. ثم تُجمع هذه الإلكترونات بواسطة نظام العدسات والكواشف لتكوين صورة واضحة ودقيقة لسطح العينة[22].



الشكل (II-18): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح [22].



الشكل (II -19): صورة لجهاز المجهر الالكتروني الماسح المستعمل.

II-4-4 التحليل الحراري الوزني TGA :

يُعرف بالإنجليزية بـ (Thermogravimetric Analysis (TGA و هي تقنية من تقنيات تعتمد على قياس تغير كتلة عينة ما بدلالة درجة الحرارة، وفق برنامج حراري معيّن (تحديد درجة الحرارة الابتدائي والنهائية). يتطلب هذا النوع من التحاليل دقة عالية في القياسات الثلاثة الأساسية: الكتلة، ودرجة الحرارة، ومعدل تغير درجة الحرارة. ونظرًا لتشابه منحنيات تغير الكتلة في كثير من الأحيان، فإنه يتم اللجوء إلى معالجة هذه المنحنيات لتسهيل تفسيرها. كما تسمح مشتقة هذه المنحنيات بتحديد النقاط التي تكون فيها تغيرات الكتلة أكثر أهمي، فتعين بذلك درجة الحرارة التي يبدأ فيها الانتقال من طور إلى آخر .

يُستخدم التحليل الحراري الوزني بشكل واسع في الأبحاث والتجارب لتقدير حركية التفاعلات وفق درجات الحرارة، وتحديد درجات حرارة التحلل (وهو الهدف من هذه الدراسة) أي مجالات اختفاء مكونا معينة تحتويها العينة، بالإضافة إلى قياس الرطوبة الممتصة من طرف المادة، وتحديد كمية المركبات العضوية وغير العضوية الموجودة فيها، وكذا تحديد نقطة تحلل المواد المتفجرة وبقايا المذيبات [23-24].

الشكل (II-20): صورة لجهاز التحليل الحراري الوزني 600ATG SDT Q.

5-II الخاتمة

ختام هذا الفصل، تم تسليط الضوء على البروتوكول التجريبي لتحضير عينات المركب فائق الناقلية 2212-Bi المطعم وغير المطعم. من جهة أخرى، تم استعراض المبادئ الأساسية لتقنيات التشخيص البنيوية والمجهرية التي استُخدمت لتحليل العينات المحضرة، وتمثلت في:

- مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR
- حيود الأشعة السينية XRD
- المجهر الإلكتروني الماسح SEM
- التحليل الحراري الوزني TGA

إن هذا المسار التجريبي المتكامل، الذي يجمع بين التحضير و التشخيص ، شكل القاعدة الأساسية التي سمحت لنا بالحصول وعرض النتائج التجريبية ومناقشتها، للوقوف على التأثير الحقيقي للتطعيم بالتنغستن على الخصائص البنيوية والمجهرية العينات الطور2212- Bi.

مراجع الفصل الثاني

المراجع بالعربية

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

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

[6] و. بن علي "توليف وتوصيف بعض المركبات المشتقة من مادة البيروفسكايت ذات الاساس الحديدي " اطروحة دكتوراه ، جامعة الوادي، الجزائر ، 2024 .

[8] ع .س. أبو المجد "، التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة لمكتاب الجامعي، العدد 45، ص 26-45.

[9]مشري خولة ، بشرة، مذكرة ماستر: "دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللاثنيوم . La و مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة2016 .

[7]احمد علي ، " تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (cd-cro)" الرقيقة -كلية العلوم - جامعة ديالي رسالة ماجستير .

[11]ب م .برو، ف.م يالزحيلي،ف.م. الأحمد، "توصيف نوعيات الأشعة المستخدمة في الأشعة السينية التشخيصية"،و ا ت د ع .1042 سوريا، كانون الأول، 2013.

[12] أ.د.محمود نصر الدين، "الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها" الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، ص14، 2008.

[13]ج . بولص الزكيمي، "تحضير وتوصيف طلاء من أكسيد الألومنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول-هلام"، رسالة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، جامعة العراق، 2014.

[16] م.شهاب احمد، "تأثير السمك والتلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO:Al"، مجلة (29) علوم الرافدين، المجلد 27، العدد 1، ص 290-306، (2018).

[18] س.سلمان جياد، أ.احمد كامل،أ زيد عبد، "تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، كلية التربية الجامعة المستنصريةو كلية العلوم جامعة ديالي، الحجم 10، العدد 3 ،(2014).

[20] ع. دقة ، ط. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[21] حازم فلاح كسيك. "الميكروسكوبات الإلكترونية"، إصدارات شبكة الفيزياء التعليمية، جامعة الأزهر https://books-library.net/free-1001432057-download بغزة، 2013

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

المراجع الأجنبية

[2] Sakka, Sumio, and Rui M. Almeida, eds. Handbook of sol-gel science and technology. 2. Characterization and properties of sol-gel materials and products. Springer Science & Business Media, 2004.

[4] N. Boussouf, M-F. Mosbah, F. Bouaicha, F. Benmaamar and A. Amira Journal of Physics. Conference, series 97, 012262 (2008)

[10] A. R. Seddik, "Study of optical Prperties of Ni(1-x) ZnxO thin film prepared by thermal method", Magister thesis, Babel University, Iraq, 2001

[14] C. kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley,New York, (1986).

[15] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", Mémoire de Magistère, Universit Mentouri - Constantine, Algérie (2010)

[19] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A.Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO)Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating ", Afrique Science , Vol 06(1), 29- 37,(2010).

[23] John A. Dean, The AnalyticalChemistryHandbook, New York, Mc GrawHill, 1995, p15.1–15.5.

[24] Erno P, A Practical Guide to Instrumental Analysis, Boca Raton,1995, p181–191.

المواقع الإلكترونية

[3] https://arabian-chemistry.com/sol-gel-process/.(2014).

الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها

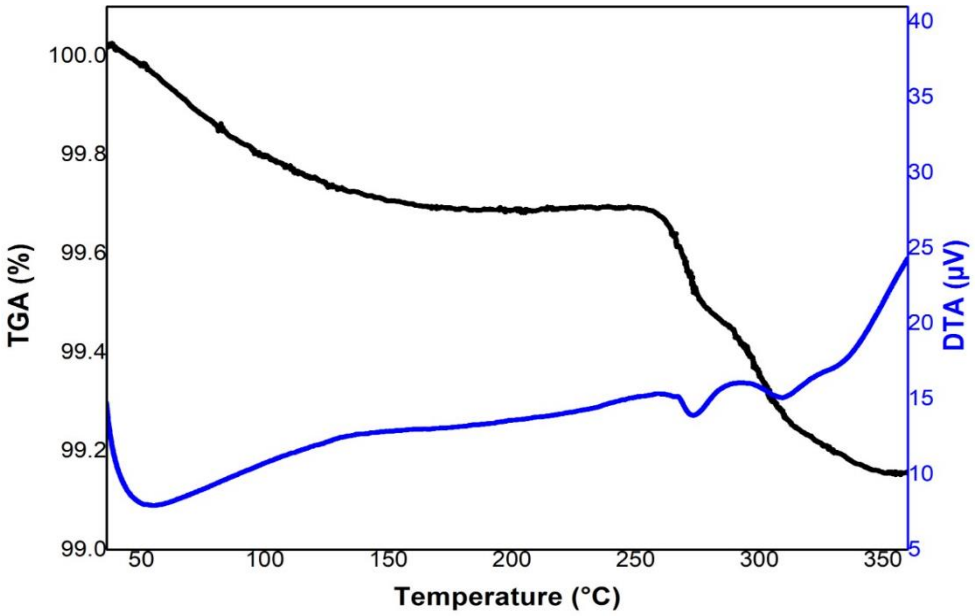
1-III تمهيد

في هذا الفصل سوف نقدم أهم النتائج التجريبية لعينات المركب Bi -2212 التي توصلنا إليها خلال هذه الدراسة باستعمالنا طرق التشخيص التي تمثلت في: التحليل الحراري الوزني ومطيافية النفاذية للأشعة تحت الحمراء وانعراج الأشعة السينية وصور المجهر الإلكتروني الماسح.

2-III التحليل الحراري الوزني

يبين الشكل (III-1) نتيجة التحليل الحراري للعينة غير مطعمة. أهم ما يمكن ملاحظته هو التالي:

1- نقصان في الوزن بمعدل 0.3% بين 40°C و250°C، وهذا يدل على تبخر الماء
2- تغير ثان يبينه فقدان في الوزن بنسبة 0.3% بين 250 °C و300 °C ناتج من تبخر الازوت الموجود بفعل إضافة حمض النتريك في التفاعل.
3- تغير ثالث بسبب فقدان في الوزن بنسبة مماثلة لسابقيها وهي 0.3% بين 300 °C و350°C دلالة على خروج الكربون من العينة
4- إستقرار في الوزن دلالة على بداية تكون الطور 2212 ابتداءا من 350 °C.



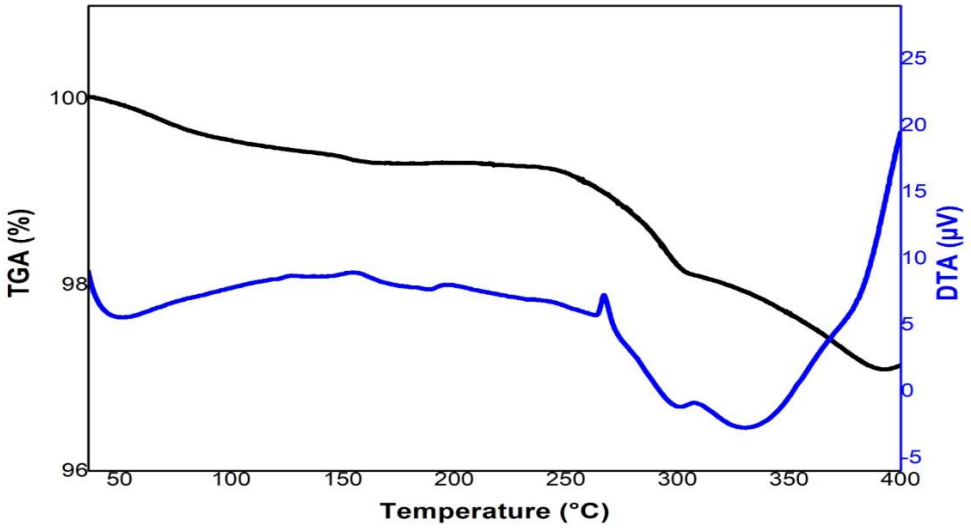
الشكل (III-1): القياسات الحرارية الوزنية للعينة الغير مطعمة.

أما بالنسبة للعينة المطعمة بنسبة 5% فنبين نتيجة التحليل الحراري في الشكل (III-2) والذي نسجل فيه عدة ملاحظات واستنتاجات مهمة تخص آلية التفاعلات التي تحدث بين حرارة الغرفة و400°C يمكن تلخيصها في النقاط التالية وهي تقريبا مماثلة للتغيرات التي حدثت في العينة غير المطعمة مع فارق في مقادير النقص في الكتلة ومدة التغير:

1- نقصان في الوزن بمعدل 0.7 % بين 40 °C و 250 °C ، وهذا يدل على تبخر الماء.
2- تغير ثان يبينه فقدان في الوزن بنسبة 1.2% بين 250 °C و 300°C ناتج من تبخر الازوت الموجود بفعل إضافة حمض النتريك في التفاعل.

3- تغير ثالث بسبب فقدان في الوزن بنسبة مماثلة لسابقيها وهي1% بين300°Cو 390°C دلالة على خروج الكربون من العينة

4- إستقرار في الوزن دلالة على بداية تكون الطور 2212 إبتداءا من 390°C.



الشكل (III-2): القياسات الوزنية الحرارية للعينة المطعمة بنسبة 5% من التنغستن.

بالمقارنة بين نتائج العينتين، يمكن استنتاج أهم فرق وهو أن التطعيم بالتنغسن يؤخر تكون الطور 2212 بحيث يستقر هذا الأخير عند 350°C بالنسبة للعينة غير المطعمة، في حين يستقر هذا الطور عند400°C في حالة العينة المطعمة.

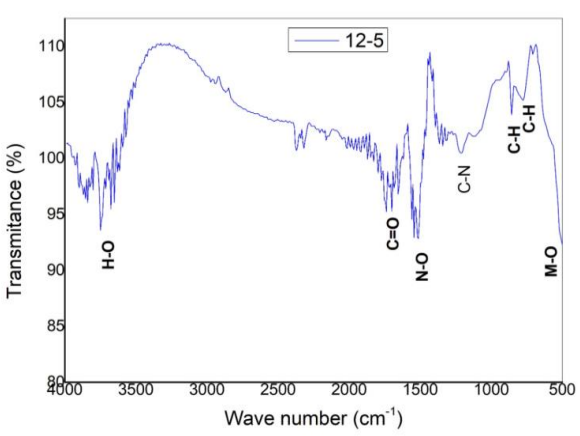
III-3 نتائج مطيافية النفاذية للأشعة تحت الحمراء (FTIR)

لمتابعة معرفة آلية إنتزاع المواد العضوية من العينة بعد كل مرحلة من مراحل التحضير استعملنا مطيافية النفاذية للأشعة تحت الحمراء (FTIR) في المجال $[4000\text{-}500]cm^{-1}$.

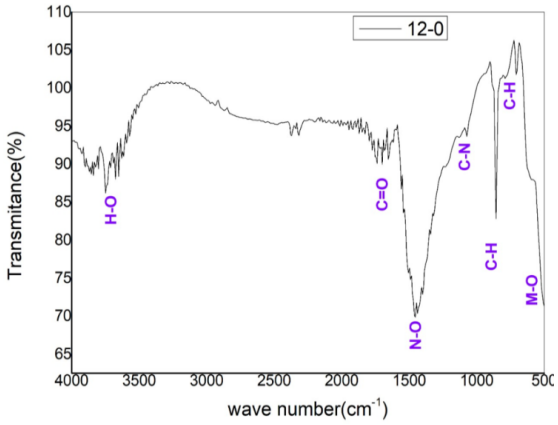
III-3-1- قبل الكلسنة (بعد الحرق)

الشكل (III-3) يعرض أطياف النفاذية للأشعة تحت الحراء للعينات المحضرة 0-12، 5-12 و 10-12 على التوالي بعد عملية الحرق مباشرة. يمكن ملاحظة أن جميع الأطياف متماثلة وتسجيل وجود عدة مجموعات وظيفية تدل على وجود المركبات العضوية في العينات، حيث يمكن تلخيصها كم يلي:

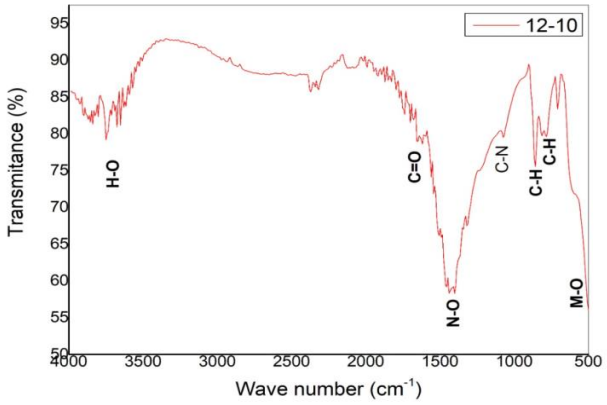
1- روابط H-O الدالة على وجود الماء في المجال cm^{-1} [4000-3550] .
2- روابط C=O عند$1700cm^{-1}$.
3- روابط N-O عند$1500cm^{-1}$.
4- روابط C=H عند$1150cm^{-1}$و$980cm^{-1}$ و$750cm^{-1}$.
5- روابط M-O (الأكاسيد) عند $500cm^{-1}$.



(ب)



(أ)



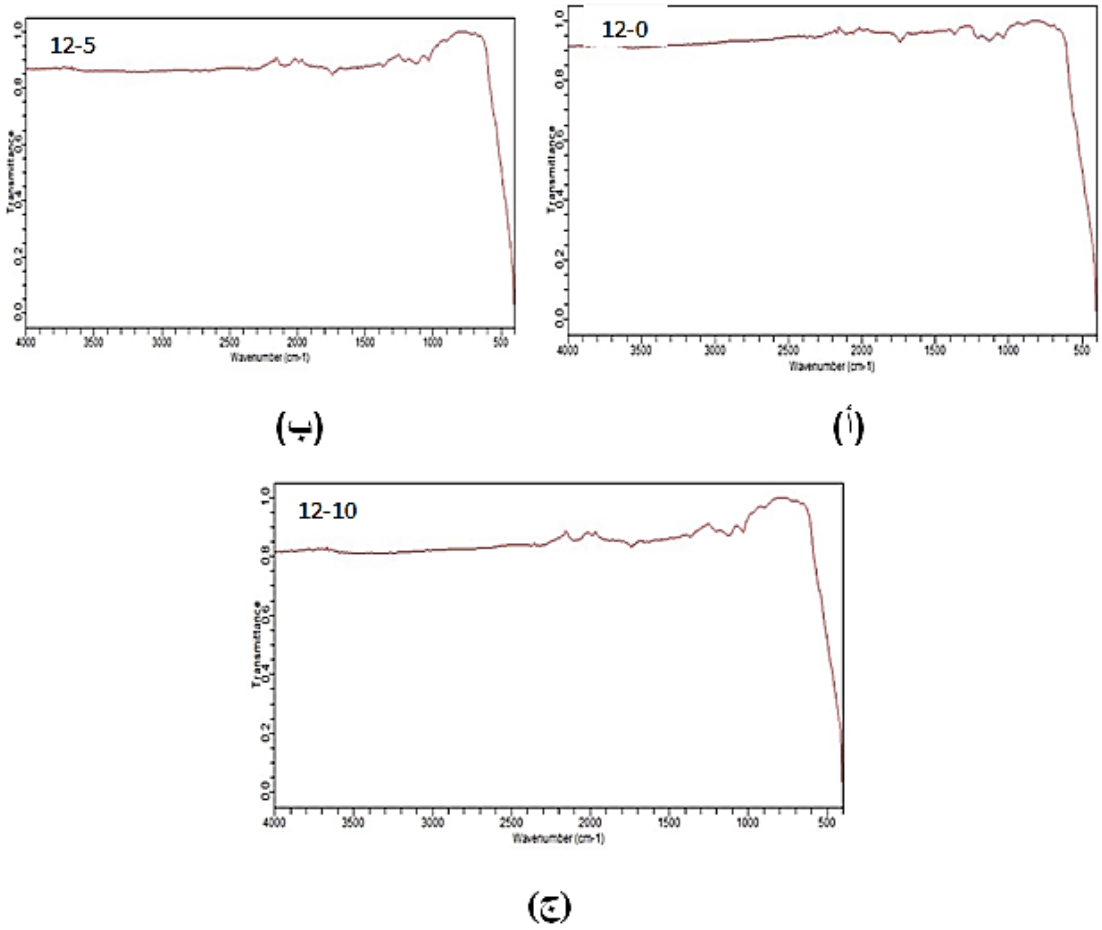
(ج)

الشكل (3-III): أطياف الاشعة تحت الحمراء لجميع العينات

(أ)12-0 ، (ب) 12-5، (ج) 12-10.

III-3-2- بعد التلبيد

تظهر أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء للعينات المحضرة بعد المرحلة الاخيرة للتلبيد المعروضة في الشكل (III-4)، خلوها من أي مركب عضوي وذلك بسبب غياب أي قمة لأي مجموعة وظيفية تميز أحد المركبات العضوية. وهذا دليل على الحصول على الطور المطلوب خال من الشوائب العضوية تماما.

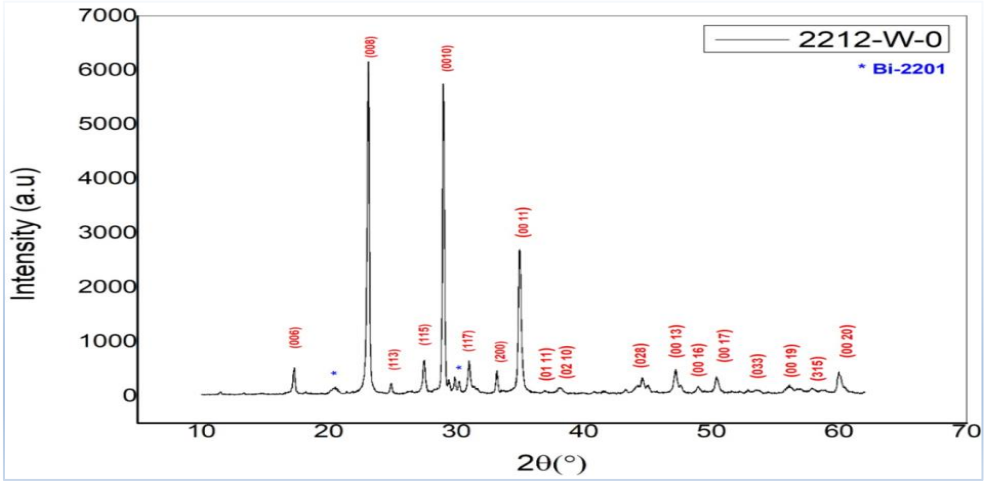


الشكل (III-4): أطياف النفاذية للأشعة تحت الحمراء لجميع العينات بعد عملية التلبيد النهائي.

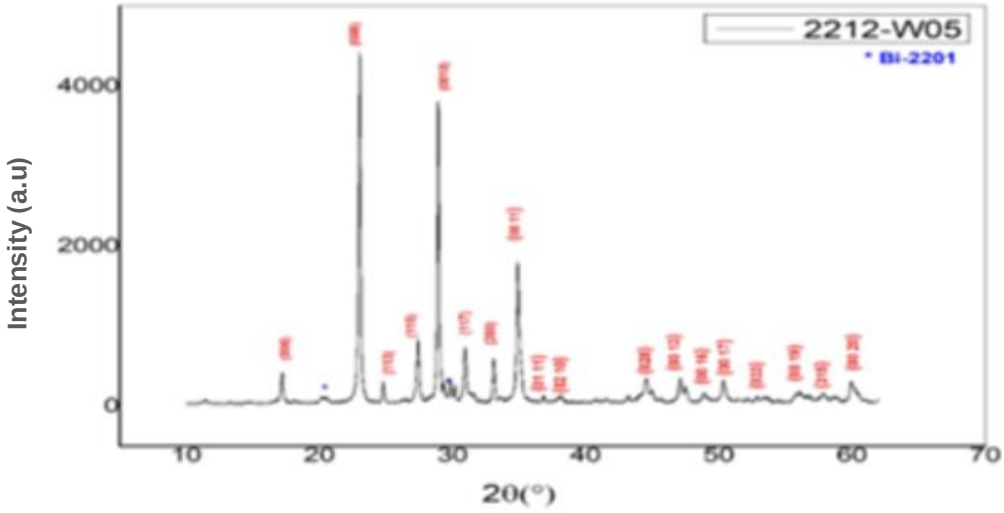
(أ)12-0 ، (ب) 12-5، (ج) 12-10.

III-4 نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD)

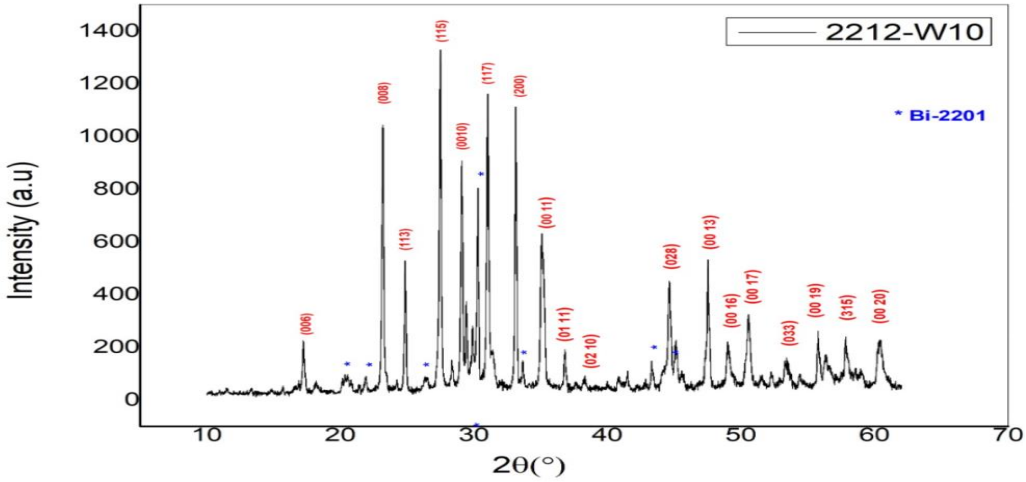
باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية، تم دراسة الخصائص البنيوية وتحليل الأطوار بواسطة برنامج High Score Plus [1] ، وتحسين ثوابت الشبكة بواسطة برنامج Jana2020 [2] يبين الشكل (III-5) مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل (III-5): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات النهائية.
(أ)0-12 ، (ب) 5-12، (ج) 10-12.

بينت نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات أن الطور Bi– 2212 هو الطور الغالب بنسبة كبيرة في جميع العينات انطلاقا من العلاقة (1-III)[3] مع تواجد طفيف للطور الطفيلي2201- Bi الذي تتزايد نسبة تواجده مع زيادة نسبة التنغستن في العينة.

$$Phase(\%)=\sum I(phase)/\sum I\ (all\ phases) \quad \text{.....(1-III)}$$

1-4-III نتائج التحسين

تهدف عملية تحسين النتائج الوصول إلى قيم دقيقة وقريبة قدر الإمكان لثوابت الشبكة البلورية. وبما أن هذه المركبات تحتوي على تموج في بنيتها البلورية تم استعمال برنامج Jana2020 [2] الفعال مع هذا النوع من المركبات التي تمتلك هذه الخاصية. يعتمد هذا البرنامج على إدخال قيم خاصة بطور له لطيف انعراج قريب من طيف العينة المدروسة باستعمال برنامج Highscore Plus [1] المزود بقاعدة بيانات تحوي أكثر من 700000 طيف، وقد تم الحصول على نتائج الشبكة البلورية المحسنة للطور مع تحديد مركبات شعاع التموج $\vec{q}$ والذي تأخذ قيمه بعين الاعتبار اعتمادا على قيمة المعيار GOF (**G**oodness **O**f **F**itting) والذي يتم حسابه انطلاقا من العلاقة (2-III):

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_P} \quad \text{.....(2-III)}$$

حيث:

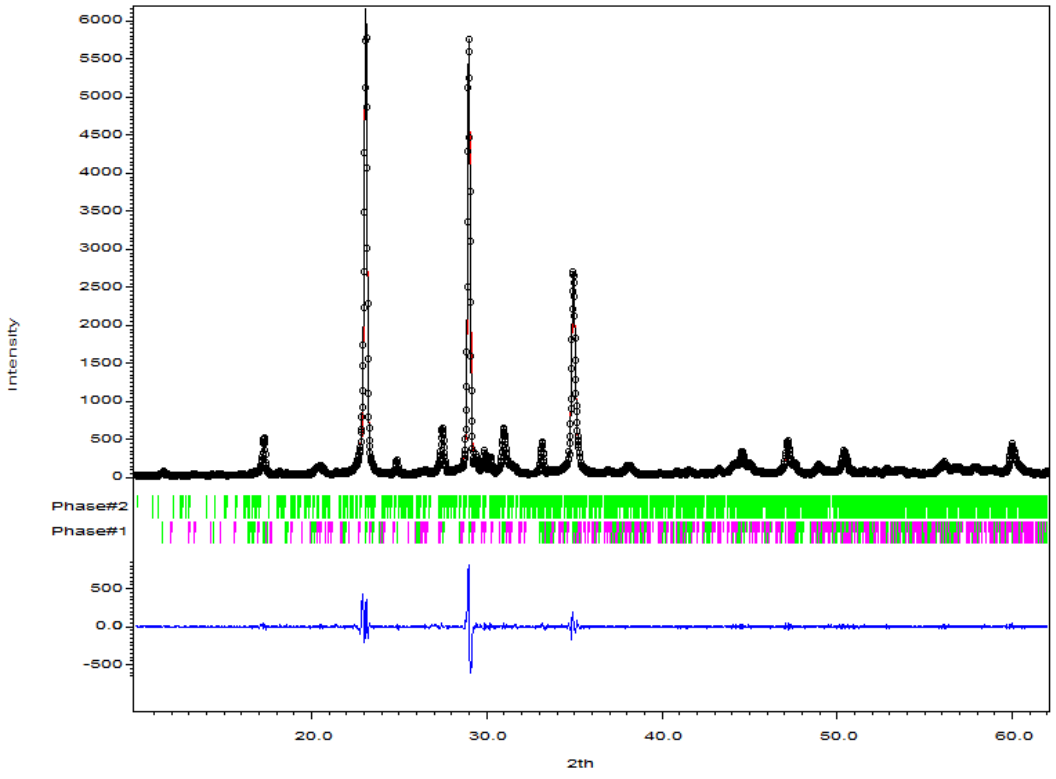
GOF: معامل جودة التحسين.

R_{Wp}: عامل موثقية الشكل الجانبي الموزون.

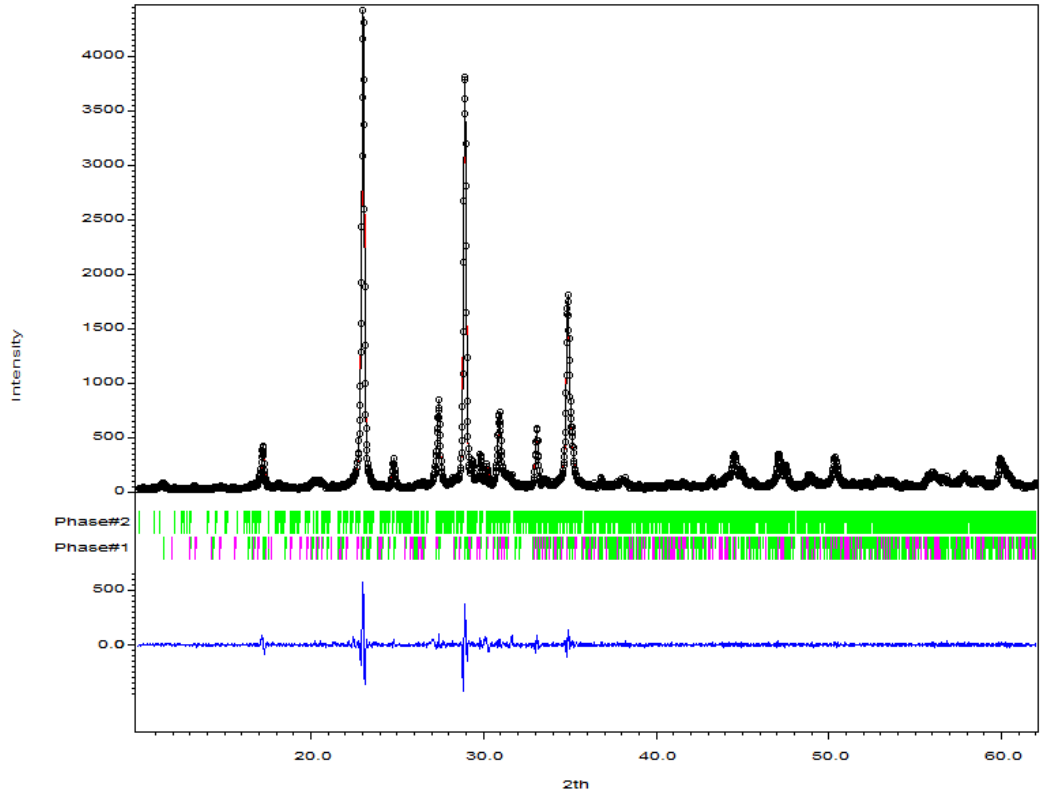
R_p: عامل موثقية الشكل الجانبي.

كلما كانت قيمة GOF محصورة بين 1 و2 كان التحسين جيدا ومقبولا [4].

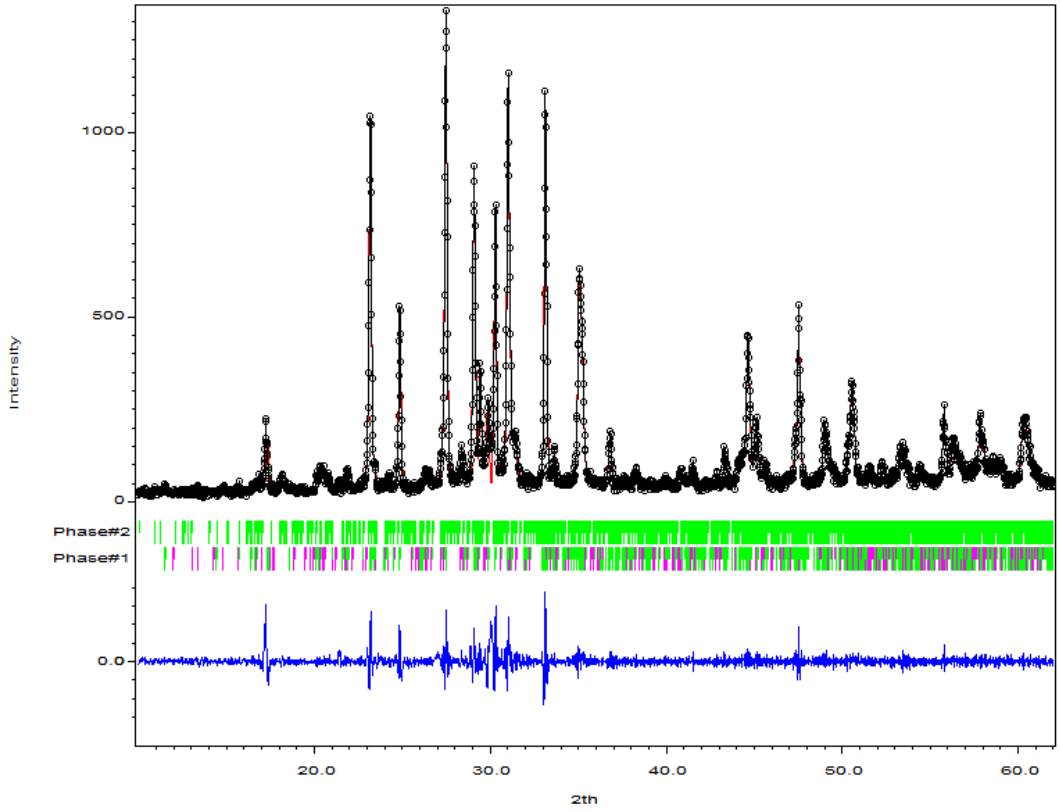
يظهر الشكل (6-III) نتائج التحسين للعينات المحضرة.



(أ)



(ب)



(ج)

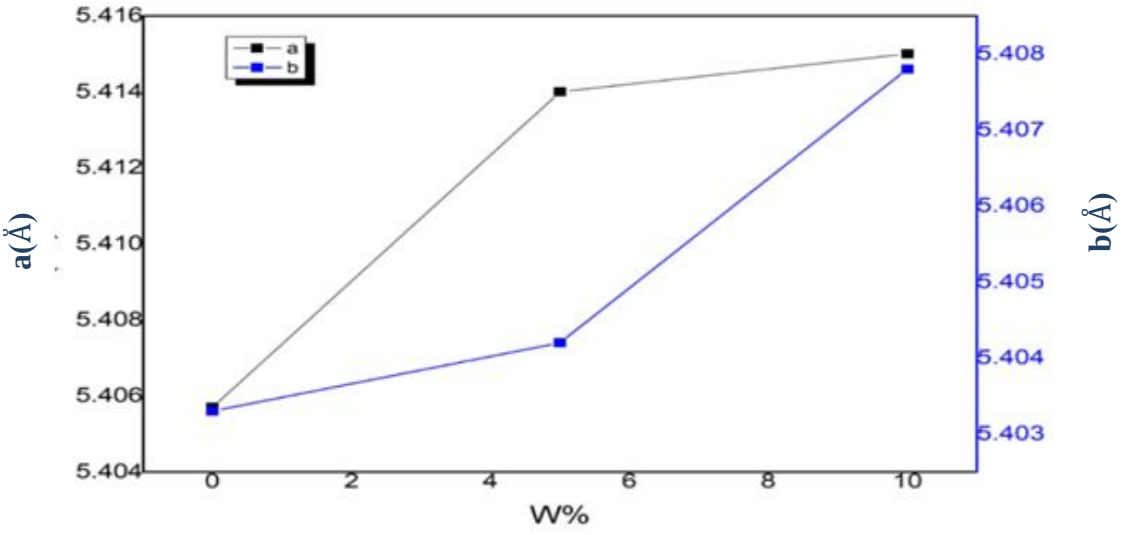
الشكل(III-6): نتائج التحسين ببرنامج Jana2020 للعينات:
(أ) 0-12 ، (ب) 5-12 و (ج) 10-12.

نلخص في الجدول (III-1) القيم المحسنة لثوابت الشبكة البلورية وشعاع التموج وحجم الحبيبات لكل عينة من العينات المدروسة.

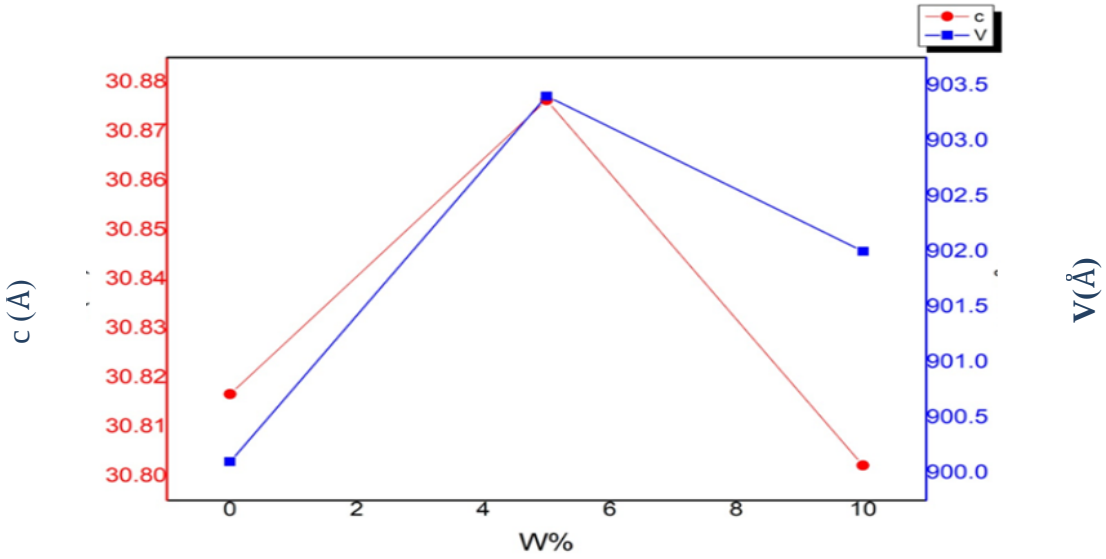
الجدول (III-1): نتائج التحسين لثوابت الشبكة المحسنة، حجم الخلية الاساسية، شعاع التموج ونسبة تواجد الطور2212- Bi.

العينة	الطور	a	b	c	V	q/b*	GOF	Bi-2212 (%)
12-0	2212	5.4057	5.4033	30.8166	900.1	0.2035	1.23	96
	2201	24.4510	5.4250	21.9540	2807.4			
12-5	2212	5.414	5.4042	30.8763	903.4	0.206	1.33	96
	2201	24.4510	5.4250	21.9540	2807.4			
12-10	2212	5.415	5.4078	30.8021	902	0.20161	1.33	83
	2201	24.4510	5.4250	21.9540	2807.4			

تبين الأشكال (III-7) و(III-8) التمثيل البياني للقيم الموجودة في الجدول(III-1)



الشكل (III-7): منحنى تغيرات ثابتي الشبكة a و b مع تغير نسبة التطعيم بـ W.



الشكل (8-III): منحنى تغيرات ثابت الشبكة c وحجم الخلية الاساسية V بدلالة نسبة الـ W.

نلاحظ من خلال المنحنيات (7-III) و(8-III)، أن هناك تحول من النظام الشبه رباعي إلى المعيني القائم عند 5%، ويمكن ارجاع ذلك للإجهاد الداخلي أو تغير في محتوى الأكسجين[5]. يضاف إلى ذلك ملاحظة ازدياد في قيمة الثابت c مصحوبا بزيادة في حجم الخلية V ثم انكماشها بعد النسبة 5% من التنغستن. يرجع هذا إلى دخول أكسجين إضافي أو نزعه من المستويات CuO_2 بفعل التطعيم [6].

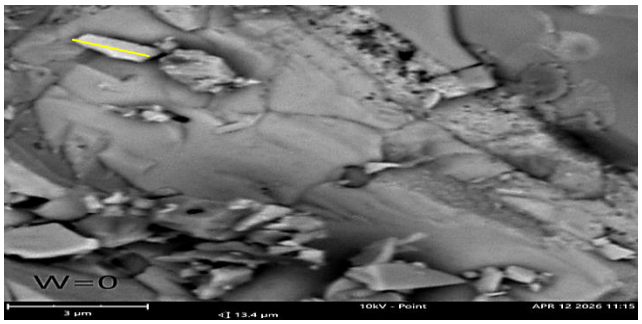
5-III نتائج المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)

للتعرف على البنية المجهرية للعينات استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح فتحصلنا على النتائج المبينة في الشكل (9-III) الذي يمثل صور البنية المجهرية للعينات المحضرة. حيث يظهر هذا الأخيرأن الحبيبات تتمتع ببنية مسطحة وهذا راجع إلى البنية البلورية الطبقية للطور2212- Bi. تمكنا باستخدام برنامج Image J تحديد مجال لحجم الحبيبات والذي يبينه الجدول (2-III):

الجدول (2-III): مجال حجم الحبيبات لكل عينة،

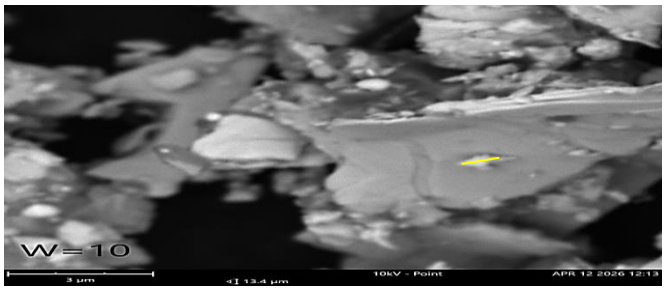
العينة	حجم الحبيبات (μm)
12-0	0.2-3.7
12-5	0.2-2
12-10	0.3-1.7

يتبين من الجدول (2-III) أن حجم الحبيبات يختلف حسب نسبة التطعيم .



(أ)

(ب)



(ج)

الشكل (III -9): صور المجهر الالكتروني الماسح للعينات:
(أ)12-0 ، (ب) 12-5 و (ج) 12-10

III-6 الخلاصة

في هذا الفصل الذي يعتبر أهم الفصول، تم تشخيص العينات التي تم تحضيرها بطريقة محلول-هلام بواسطة التحليل الوزني الحراري والذي بين أن التطعيم بالتنغستن أدى إلى تأخر تكون الطور2212-Bi ومطيافية نفاذية الأشعة تحت الحمراء والتي بينت على أن العينات خالية من المركبات العضوية وكذلك انعراج الأشعة السينية التي تبين من تحليل نتائجها أن الطور الغالب هو الطور2212-Bi في جميع العينات مع وجود نسبة ضئيلة من الطور الشائب2201-Bi الذي تزداد نسبة تواجده مع زيادة نسبة التطعيم بالتنغستن، بالإضافة إلى تسجيل انتقال من النظام الشبه رباعي إلى النظام المعيني القائم بين% 0 و 5% من التنغستن. من جهة أخرى بينت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح أن الحبيبات تملك بنية مجهرية طبقية مسطحة مع اختلاف حجم الحبيبات حسب نسبة تطعيم .

مراجع الفصل الثالث

[4] ز. زين، ب. عوين " تشخيص المركب فائق الناقلية $Bi_{2x}Ce_xSr_2CaCu_2O_8$ المحضر بطريقة بيتشيني" ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2021.

[1] Malvern panalytical, High score Suite,Pozder diffraction, V.29,S13-S18,2014.

[2] V. Petříček, L. Palatinus, J. Plášil, M. Dušek, JANA 2020 -a new version of the crysyallographic computing system JANA, Z. Kristallogr ; 238(7-8), 271-282 (2023).

[3] Boussouf N, Mosbah M F, Bouaicha F, Amira A (2012) Effect of Magnesium on the Bi-based (2212) superconductors.Proceedingof International Conference on Electronics, Dubai, 7–8.

[5] Q.B. Hao, C.S. Li, S. N. Zhang, J. Q. Feng, M. H. Du, Effect of oxygen partial pressure on the superconductivity of Bi-2212 wires during post-annealing, Physica C: Superconductivity, 471, 1100-1102, (2011).

[6] A. V. Arakcheeva, V. F. Shamrai, G. U. Lubman, The Modulated Structure Reports, 42,(6), (1).of the Yttrium-doped Bi-2212 Phase, Crystallography 918–926

الخاتمة العامة

في هذا العمل تم تحضير و دراسة أثر التطعيم بعنصر التنغستن (W_2O_3) في مواقع النحاس (Cu) للطور2212-Bi على خصائصه البنيوية والمجهرية، حيث تقدم هذه الدراسة عرض جزء نظري حول ظاهرة الناقلية الفائقة، والذي شمل تاريخ اكتشافها ،تعريفها، أهم خصائصها، أنواع النواقل الفائقة، أبرز النظريات المفسرة لها، وتطبيقاتها بالإضافة إلى خصائص البنية البلورية للمركبات فائقة الناقلية التي تنتمي إلى الانظام BSCCO.

أما في الجزء التجريبي تم الاهتمام بشرح بعض طرق تحضير المركب و التركيز على طريقة محلول هلام المستخدمة و كذلك تم عرض بالتفصيل طريقة تحضير العينات المطعمة وغير المطعمة المدروسة، بحيث كانت نسب التطعيم 0% ، 5% و 10% ،وكذلك التطرق الى شرح بسيط لمختلف التقنيات التي استخدمت لتشخيص العينات المحضرة و التي تمثلت في التحليل الحراري الوزني (TGA)، مطيافية الأشعة الحمراء (FTIR) ، إنعراج الأشعة السينية (XR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) فكانت أهم النتائج كما يلي :

التحليل الوزني الحراري

- بين أن التطعيم بالتنغستن يؤخر تكون الطور2212-Bi .

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

- أظهرت وجود العديد من الروابط العضوية بعد الحرق مباشرة في العينات وبعد التلبيد النهائي تحصلنا على طور خالي من مركبات العضوية

إنعراج الأشعة السينية

- دلت النتائج على أن الطور الأساسي2212-Bi هو الغالب و المهيمن على جميع العينات مع تواجد طفيف للطور الطفيلي2201-Bi الذي يتزايد تواجده مع زيادة نسبة التنغسن في العينة.
- الانتقال من النظام الشبه رباعي إلى النظام المعيني القائم بين 0% و5% من التنغستن.

المجهر الإلكتروني الماسح

- بينت نتائجه أن الحبيبات تملك بنية مجهرية طبقية مسطحة و يختلف حجمها مع اختلاف نسبة التطعيم

الآفاق المستقبلية

انطلاقًا من هذا العمل المتواضع والنتائج المتحصل عليها، فإنه يمكن مستقبلاً توسيع الدراسة واستكمالها من خلال إنجاز ما يلي:

- إتمام عملية تحسين نتائج XRD بطريقة Rietveld للحصول على البنية البلورية الدقيقة للعينات.
- إتمام التشخيص بإجراء القياسات الكهربائية المغناطيسية العينات.
- محاكاة الخصائص الفيزيائية العينات المحاضرة.

الملاحق

الملحق1
البطاقة المرجعية للطور الغالب Bi-2212

Name and formula

Reference code:	00-049-0735
Compound name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
PDF index name:	Calcium Copper Strontium Bismuth Oxide
Chemical formula:	$Bi_2Ca_{0.94}Sr_{2.01}Cu_{1.92}O_{7.87+x}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Amaa
Space group number:	66
a (?):	5.4090
b (?):	5.4070
c (?):	30.8740
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	902.96
RIR:	-

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date:	01-01-1970
Modification Date:	01-01-1970
Sample Preparation:	Prepared by solid state reaction of Bi_2O_3 , $CaCO_3$, $SrCO_3$ and CuO by extensive heatings and grindings with temperatures up to 950 C.

References

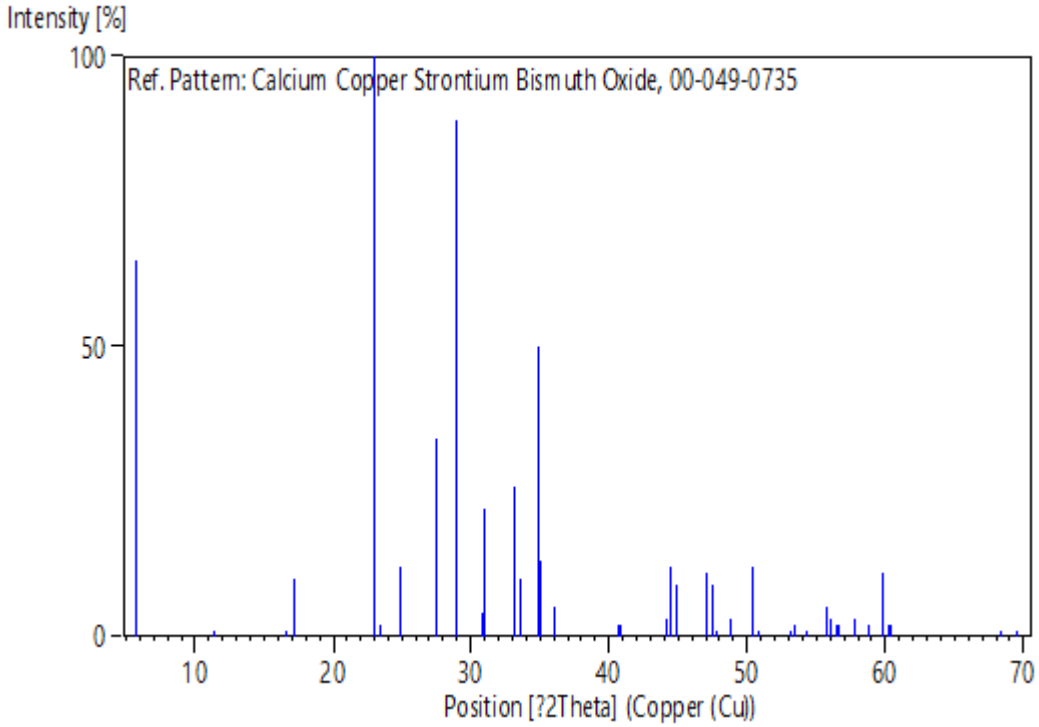
Idink, H., Gotz, D., Hahn, Th., Woermann, E., Boekholt, M., *Physica C: Superconductivity*, **204**, 267, (1993)

Primary reference:

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	15.41180	5.730	65.0
2	0	0	4	7.71130	11.466	1.0
3	0	1	1	5.32570	16.633	1.0
4	0	0	6	5.14650	17.216	10.0
5	0	0	8	3.85800	23.035	100.0
6	1	1	1	3.79810	23.403	2.0
7	1	1	3	3.58560	24.811	12.0
8	1	1	5	3.25120	27.411	34.0
9	0	0	10	3.08710	28.898	89.0
10	0	1	9	2.90010	30.807	4.0
11	1	1	7	2.88870	30.931	22.0
12	0	2	0	2.70350	33.109	26.0
13	2	0	2	2.66530	33.597	10.0
14	0	0	12	2.57280	34.843	50.0
15	1	1	9	2.55430	35.104	13.0
16	0	1	11	2.49000	36.041	5.0
17	2	0	8	2.21470	40.707	2.0
18	0	0	14	2.20510	40.892	2.0
19	1	2	8	2.05100	44.119	3.0
20	0	2	10	2.03370	44.515	12.0
21	1	1	13	2.01830	44.873	9.0
22	0	0	16	1.92950	47.059	11.0
23	2	2	0	1.91210	47.514	9.0
24	1	2	10	1.90260	47.766	1.0
25	2	0	12	1.86440	48.807	3.0
26	0	2	12	1.86350	48.832	3.0
27	1	1	15	1.81210	50.312	12.0
28	2	2	6	1.79200	50.917	1.0
29	0	1	17	1.72180	53.152	1.0
30	0	0	18	1.71480	53.386	2.0
31	3	1	3	1.68820	54.295	1.0
32	3	1	5	1.64820	55.726	5.0
33	1	1	17	1.64130	55.981	3.0
34	1	2	14	1.62860	56.456	2.0
35	2	2	10	1.62500	56.593	2.0

36	0	3	9	1.59600	57.716	3.0
37	0	2	16	1.56990	58.769	2.0
38	0	0	20	1.54400	59.854	11.0
39	2	2	12	1.53500	60.242	2.0
40	1	3	9	1.53010	60.455	2.0
41	1	1	21	1.37200	68.311	1.0
42	0	4	0	1.35180	69.477	1.0

Stick Pattern



الملحق2
البطاقة المرجعية للطور الشائب Bi-2201

Name and formula

Reference code:	00-042-0470
Compound name:	Copper Strontium Bismuth Oxide
PDF index name:	Copper Strontium Bismuth Oxide
Empirical formula:	$Bi_2CuO_6Sr_2$
Chemical formula:	$CuSr_2Bi_2O_6$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C
a (?):	24.4510
b (?):	5.4250
c (?):	21.9540
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	105.4100
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	7.13
Measured density (g/cm^3):	7.07
Volume of cell (10^6 pm^3):	2807.43
Z:	16.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Corrosion Inorganic Superconducting Material
Quality:	Star (S)

Comments

Creation Date:	01-01-1970

01-01-1970 Modification Date:
Prepared from oxides at 800 C in argon Sample Preparation:
Deleted by 46-636 is more complete; McMurdie 5/95. Deleted Or Rejected By:

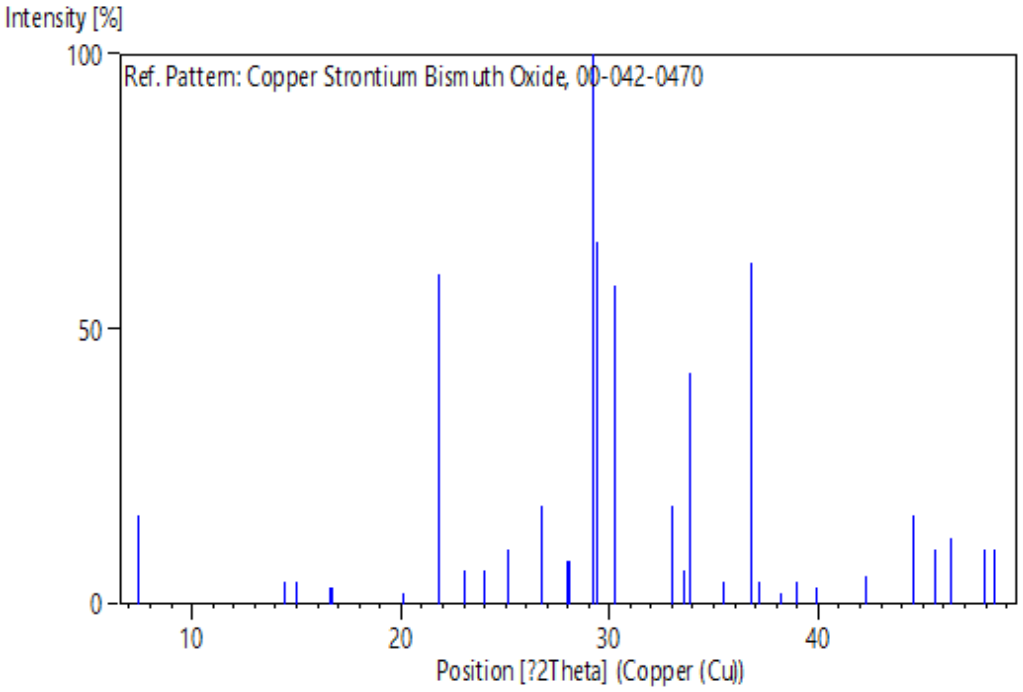
References

Primary reference: Weill, F., Darriet, B., Ducau, M., Darriet, J., Etourneau, J., *Solid State Commun.*, **77**, 679, (1991)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	11.80000	7.486	16.0
2	4	0	-1	6.11000	14.485	4.0
3	4	0	0	5.89100	15.027	4.0
4	4	0	1	5.32300	16.641	3.0
5	0	0	4	5.29100	16.743	3.0
6	2	0	4	4.41000	20.119	2.0
7	6	0	-1	4.06300	21.858	60.0
8	1	1	-4	3.85600	23.047	6.0
9	3	1	-4	3.70100	24.026	6.0
10	3	1	3	3.53900	25.143	10.0
11	3	1	-5	3.33200	26.733	18.0
12	5	1	2	3.18500	27.992	8.0
13	3	1	4	3.18300	28.010	8.0
14	8	0	-2	3.05500	29.209	100.0
15	8	0	-1	3.03000	29.455	66.0
16	5	1	3	2.95000	30.273	58.0
17	0	2	0	2.71200	33.002	18.0
18	7	1	-5	2.66700	33.575	6.0
19	0	0	8	2.64600	33.850	42.0
20	2	2	2	2.52800	35.481	4.0
21	2	0	8	2.44500	36.728	62.0
22	9	1	-3	2.41700	37.169	4.0
23	10	0	0	2.35500	38.185	2.0
24	9	1	-5	2.30700	39.011	4.0
25	10	0	-6	2.25500	39.948	3.0
26	3	1	8	2.13800	42.236	5.0
27	4	2	5	2.03200	44.554	16.0
28	8	2	-4	1.98800	45.595	10.0
29	11	1	-6	1.95600	46.384	12.0
30	0	2	8	1.89500	47.969	10.0
31	9	1	5	1.87800	48.431	10.0

Stick Pattern



الملخص

تركز هذا العمل على تحضير مركب فائق الناقلية ذو الصيغة الكيميائية $Bi_2Sr_2CaCu_{2-X}W_X O_{8+d}$ عند النسب (x = 0.00 ؛ 0.05 ؛ 0.10) باستعمال طريقة بيشيني المعدلة، والتي تُعد أحد فروع تقنية محلول–هلام، مع دراسة تأثير التطعيم بعنصر التنغستن على الخصائص البنيوية والمجهرية لهذا المركب. وقد اعتمد تشخيص العينات المحضرة على أربع تقنيات هي: التحليل الوزني الحراري **(TGA)** ، حيود الأشعة السينية **(XRD)**، مطيافية الأشعة تحت الحمراء **(FTIR)** والمجهر الإلكتروني الماسح **(SEM)**. بيّنت نتائج التحليل الوزني الحراري المراحل المتتالية لتفكك المادة العضوية، وساهمت في تحديد درجات الحرارة المناسبة لعمليتي الكلسنة، كما كشفت أن التطعيم بالتنغستن يؤدي إلى تأخر تشكل واستقرار الطور Bi-2212 . أكدت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء اختفاء جميع الروابط العضوية بعد مرحلة التلبيد، مما يدل على اكتمال تشكل الطور البلوري. من جهة ثانية، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الطور الغالب في جميع العينات هو الطور Bi-2212، مع وجود نسبة ضئيلة من طور Bi-2201 كطور ثانوي. كما كشفت نتيجة التحسين عن تغير في النظام البلوري من شبه الرباعي إلى المعيني القائم ابتداءً في المجال بين 0% و 5%. أوضحت صور المجهر الإلكتروني الماسح أن العينات تملك بنية طبقية وأن حجمها يختلف حسب نسبة التطعيم.

الكلمات المفتاحية: المركبات فائقة الناقلية ، الطور Bi-2212، طريقة بيشيني المعدلة، التطعيم بالتنغستن.

Abstract:

This work focused on the preparation of a superconducting compound with the chemical formula $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x)}W_xO_{(8+d)}$ at concentrations of (x = 0; 5 and 10%) using the modified Pechini method, which is a branch of the Sol-Gel technique, and on the study of the effect of tungsten doping on the structural and microstructural properties of this compound. The characterization of the prepared samples relied on four techniques: Thermogravimetric Analysis (**TGA**), X-ray Diffraction (**XRD**), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (**FTIR**), and Scanning Electron Microscopy (**SEM**). The **TGA** results illustrated the successive stages of organic matter decomposition and contributed to determining the appropriate temperatures for the calcination processes. They also revealed that tungsten doping leads to a delay in the formation and stability of the Bi-2212 phase. **FTIR** spectroscopy results confirmed the disappearance of all organic bonds after the sintering stage, indicating the complete formation of the crystalline phase. On the other hand, **XRD** results showed that the predominant phase in all samples is the Bi-2212 phase, with a minor percentage of the Bi-2201 phase present as a secondary phase. Furthermore, the refinement results revealed a transition in the crystal system from Pseudo-tetragonal to orthorhombic starting within the range between 0% and 5%. **SEM** observations confirmed a layered microstructure, with grain size depending on the tungsten doping concentration.

Keywords: Superconducting compounds, Bi-2212 phase, Modified Pechini method, Tungsten doping.