رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

مـاستر أكادمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد الطالبتين:

جمانة قمولة – سارة حسني

المـوضـــــوع

توليف بالبلمرة الضوئية ودراسة خصائص مسحوق الطور Bi-2212 فائق الناقلية مطعم بأكسيد الهولميوم

نوقشت يوم 2025/05/28 أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الاسم واللقب	المؤسسة	الصفة
د. غاني ريحية	جامعة الشهيد حمه لخضر–الوادي	رئيسا
د. مراد ميموني	جامعة الشهيد حمه لخضر–الوادي	مؤطرا
أ. د. محمد الصادق محبوب	جامعة الشهيد حمه لخضر–الوادي	مناقشا

السنة الجامعية: 2025/2024

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

الإهـــــــــــــــــداء

الحمدلله الذي وفقنا لإتمام هذه الخطوة في مسيرتنا

الدراسية هذا النجاح بفضله تعالى نهدي هذا الإنجاز

الى قدوتنا وقوتنا وسندنا في الحياة... الى من تعجز

ألستنا وتجف قلوبنا عن وصف جميلهم أبوينا الغاليين

الى جنتنا في الأرض...الى من نسعى لرضاهم ونطمع

في دعائهم أمهاتنا الحبيبات

جمانة & سارة

الشكر و التقدير

إلى أستاذنا الكريم ميموني مراد، فلا توجيهاتك الحكيمة ونصائحك القيمة لما تمكنا من الوصول إلى هذا الإنجاز.

كما نشكر أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة د. ريحية غاني والأستاذ المناقش أ. د. محبوب محمد الصادق

إلى مدير مخبر LEVRES أ. د. محبوب محمد الصادق الذي استقبلنا طوال فترة إنجاز المذكرة، والشكر أيضا الى مهندس المخبر قدة عثمان.

نتقدم بجزيل الشكر وخالص التحية والإحترام الى الزميلة طالبة الدكتوراه رابحي شيماء.

إلى الداعمة المتألقة والصديقة طالبة الدكتوراه رقيق مروة نتقدم بأخلص عبارات الشكر والإمتنان لها.

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الإهداء.....I
الشكر والتقدير.....II
فهرس المحتويات.....III
فهرس الأشكال.....VIII
فهرس الجداول.....XI
فهرس الرموز والمصطلحات.....XII
المقدمة العامة.....1
مراجع المقدمة العامة.....4

الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها

1. مقدمة.....5
2. نبذة تاريخية عن النواقل.....5
3. مفهوم النواقل الفائقة.....7
4. ظاهرة الناقلية الفائقة.....8
1.4. تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة.....8
2.4. الخصائص الفيزيائية للمواد فائقة الناقلية.....9
1.2.4. الخاصية الكهربائية.....9
2.2.4. الخاصية المغناطيسية.....9
3.4. المقادير الحرجة للنواقل الفائقة.....11
1.3.4. درجة الحرارة الحرجة (Tc).....11
2.3.4. المجال المغناطيسي الحرج (Hc).....11
3.3.4. كثافة التيار الحرج (Jc).....12

4.3.4. السطح الحرج Sc:.....12
5. أنواع النواقل الفائقة.....13
1.5. النوع الأول (Type I).....13
2.5. النوع الثاني (Type II).....14
6. أهم نظريات الناقلية الفائقة.....15
1.6. نظرية الإخوة لندن.....15
2.6. نظرية غايزنبرغ لاندو:.....16
1.2.6. مسافة التوافق.....16
2.2.6. عمق الإختراق.....17
4.6. نظرية BCS.....18
7. تطبيقات النواقل الفائقة.....20
1.7. تطبيقات الخصائص الكهربائية.....20
2.7. تطبيقات الخصائص المغناطيسية.....22
8. مركبات النظام $Bi - Sr - Ca - Cu - o$.....23
1.8. البنية البلورية للطور $Bi - 2212$ 25
2.8. أثر التطعيم على الطور $Bi - 2212$.....27
9. الطرق المستعملة لتحضير الناقل الفائق.....28
1.9 طريقة محلول – هلام (Sol–Gel).....28
2.9 طريقة البلمرة الضوئية (Photo–Polymerization).....29
الخاتمة.....29
مراجع الفصل الأول.....30

الفصل الثاني: طرق تحضير وتشخيص العينات

1. مقدمة.....35
2. طرق تحضير العينات.....35
1.1.2. تقنية محلول–هلام.....35
1.1.2. طريقة بيتشيني المعدلة.....36
2.1.2. مبدأ تقنية محلول–هلام 37
3.1.2. التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول–هلام.....37
1.3.1.2. مرحلة الحلمأة (Hydrolysis).....37
2.3.1.2. مرحلة التكاثف (Condensation).....37
3.3.1.2. مرحلة التجفيف.....37
4.1.2. تطبيقات تقنية محلول–هلام.....38
2.2. تقنية البلمرة الضوئية 38
1.2.2. تعريف 38
2.2.2. البلمرة الضوئية :(Photopolymerization).....39
3.2.2. آلية البلمرة الضوئية.....39
4.2.2. تطبيقات البلمرة الضوئية.....40
3. تشخيص العينات بتقنية إنعراج الأشعة السينية (XRD) 42
1.3 إنتاج الأشعة السينية.....42
2.3 مبدأ انعراج الاشعة السينية X:.....44
3.3 قانون براغ للحيود.....44
4. الخاتمة.....46
مراجع الفصل الثاني.....47

الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج

1. مقدمة.....48
2. العمل التجريبي.....48
1.2. طريقة محلول–هلام.....48
1.1.2. تحضير المواد الأولية.....48
2.1.2. مرحلة الانحلال.....50
3.1.2 مرحلة التهليم والاحتراق.....51
4.1.2 مرحلة السحق.....51
5.1.2 مرحلة الكلسنة.....52
6.1.2 مرحلة التقريص.....53
7.1.2. مرحلة التلبيد.....53
2.3. طريقة البلمرة الضوئية.....54
1.2.3 تحضير محلول البلمرة الضوئية.....54
2.2.3 الكلسنة.....56
3.2.3 تقريص المساحيق.....56
4.2.3 التلبيد.....58
4. تحليل ومناقشة النتائج.....59
1.4. نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD).....57
2.4 نتائج التحسين.....60
5. الخاتمة.....69
مراجع الفصل الثالث.....71
الخاتمة العامة.....73

الملخص.....75

فهـرس الأشكـال

فهرس الأشكال

ترتيب	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول: عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها	
(1-1)	العالم الهولندي هايك كمارلين أونس	06
(2-1)	إنعدام المقاومة في النواقل الفائقة	06
(3-1)	كرونولوجيا إكتشاف المواد فائقة الناقلية ودرجة الحرارة الحرجة لها	07
(4-1)	مرور الالكترونات خلال الشبكة البلورية وتكوين أزواج كوبر	08
(5-1)	تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة في المواد الفائقة الناقلية (بالاحمر) والمواد العادية (بالأزرق).	09
(6-1)	سلوك المجال المغناطيسي: (أ) في حالة ناقل فائق، (ب) في حالة ناقل عادي.	10
(7-1)	يمثل السطح الحرج الذي يحد المنطقة فائقة الناقلية.	13
(8-1)	تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي المطبق للنوع الأول.	14
(9-1)	تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في النوع الثاني.	14
(10-1)	مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية.	17
(11-1)	منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T.	18
(12-1)	العلماء باردين – كوبر – شريفر.	19
(13-1)	آلية تكوين زوج كوبر في النواقل الفائقة.	19
(14-1)	الكابلات المصنوعة من مواد فائقة الناقلية.	20
(15-1)	محددات التيار فائقة الناقلية.	20
(16-1)	جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي.	21
(17-1)	القطار الفائق MAGLEV.	22
(18-1)	البنية البلورية للأطوار الأساسية للنظام BSCCO.	23
(19-1)	توزيع المستويات الذرية في بنية الطور $Bi-2212$.	24

(1-20)	صورة لتوزيع الذرات للطور $Bi-2212$ بإستعمال المجهر الإلكتروني HREM.	25
(1-21)	متعددات الوجوه المكونة من ذرات النحاس والاكسجين في الطور $Bi-2212$.	26
	الفصل الثاني: طرق تحضير وتشخيص العينات	
(2-1)	الخطوات الأساسية لتشكيل مادة خزفية بطريقة بيتشيني	36
(2-2)	أنواع عملية البلمرة	39
(2-3)	يمثل تشكل الجذور الحرة	40
(2-4)	مواد مطلية بتقنية البلمرة الضوئية	41
(2-5)	بلمرة إسمنت الأسنان	41
(2-6)	العدسات اللاصقة	42
(2-7)	رسم تخطيطي لانبوبة توليد الاشعة السينية	43
(2-8)	إنعراج الأشعة السينية في المستويات الذرية	45
(2-9)	صورة لجهاز انعراج الاشعة السينية المستعمل في دراسة العينات	46
	الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة النتائج	
(2-1)	المواد الأولية المكونة للخليط	49
(2-2)	ميزان حساس من نوع OHAUS	49
(2-3)	محلول الناتج بعد الانحلال	50
(2-4)	مرحلة التهليم والاحتراق للمنتوج الأولي	51
(2-5)	طحن العينة المحترق في هاون من الأغات	52
(2-6)	وضع المساحيق في الفرن لعمليات الكلسنة	53
(2-7)	العينات بعد عملية التقريص	53
(2-8)	العينات في عملية التلبيد	54
(2-9)	البلمرة الضوئية للعينات	55

(2-10)	شكل البوليمر المتحصل عليه	56
(2-11)	وضع العينة في الفرن من أجل عملية الكلسنة	56
(2-12)	آلة التقريص المستعملة	57
(2-13)	العينات النهائية	57
(2-14)	الأقراص في الفرن في عملية التلبيد	58
(2-15)	العينة النهائية	58
(2-16)	أطياف إنعراج الأشعة السينية للعينات النهائية – طريقة محلول-هلام	59
(2-17)	أطياف الإنعراج للأشعة السينية للعينات النهائية – طريقة البلمرة الضوئية	60
(2-18)	مظهر تحسين العينة SH00	62
(2-19)	مظهر تحسين العينة SH05	63
(2-20)	مظهر تحسين العينة SH10	63
(2-21)	مظهر تحسين العينة SH15	63
(2-22)	مظهر تحسين العينة PH00	64
(2-23)	مظهر تحسين العينة PH05	64
(2-24)	مظهر تحسين العينة PH10	64
(2-25)	مظهر تحسين العينة PH15	65
(2-26)	منحنى تغير الثابتين a وb بدلالة نسبة التطعيم	66
(2-27)	تغير الثابت c بدلالة نسبة التطعيم	67
(2-28)	منحنى تغيرات حجم الخلية الأساسية V بدلالة نسبة التطعيم	67
(2-29)	منحنى تغير الثابتي a وb بدلالة نسبة التطعيم	68
(2-30)	منحنى تغير c بدلالة نسبة التطعيم	69
(2-31)	منحنى تغير حجم الخلية الأساسية بدلالة نسبة التطعيم	70

فهـرس الجداول

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الفصل الأول		
(1-1)	المقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق	10
(2-1)	ثوابت الشبكة ودرجات الحرارة الحرجة لمركبات العائلة	24
(3-1)	إحداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور Bi-2212	25
(4-1)	أهم آثار التطعيم على الطور Bi-2212	27
الفصل الثالث		
(1-1)	ترميز العينات المطعمة بأكسيد الهليوم HO	50
(2-1)	ترنيز العينات المطعمة بأكسيد	55
(3-1)	ثوابت الشبكة المحسنة للعينات	65
(4-1)	متوسط حجم الحبيبات لكل عينة	71

فهـرس الرمـوز
والمصطلحات

فهرس الرموز والمصطلحات

الاختصارات	
إسم الفرن المستعمل	Nobertherm
إختصار المركب	Bi-2212
ميزان حساس	OHAUS
Ethylene Glycol DiMethAcrylate	EGDMA
DiMethyAmino Ethyl MethAcrylate	DMAEMA
جهاز ضغط هيدروستاتيكي	SPECAC
نظرية بايدن وكوبر وشريغر	BCS
النظام Bi-Sr-Ca-Cu-O	BSCCO
انعراج الاشعة السينية	DRX
معامل جودة التحسين	GOF
النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة العالية	HTCS
مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية	LEVRES
الرنين المغناطيسي	IRM
الرنين المغنلطيسي النووي	RMN
محلول-هلام	Sol-GeL

أكسيد الهولميوم	HO
النواقل الفائقة التقليدية	LTS
المصطلحات	
تأثير مايسنر	Effet Meissner
القطار الفائق	MAGLEV
البلمرة الضوئية	Photo – polymerisation
الهلام البوليميري	Polymeric Gel
الهلام الجيبي	Particulate Gel
الأسترة	Polyesterification
مرحلة الحامأة	Hydrolysis
مرحلة التكاثف	Condensation
الوحدة البنائية	Structural Unit
برنامج تشخيص الأطوار	High Score plus
برنامج تحسين	JANA 2020
الحروف اللاتينية	
a	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)
b	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)
c	أحد وسائط الشبكة البلورية (Å)

D	حجم الحبيبات (nm)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات الشبكية (Å)
E_g	فجوة الطاقة
H_c	المجال المغناطيسي الحرج (Tesla)
H	المجال المغناطيسي داخل المواد (Tesla)
B	الحقل المغناطيسي (Tesla)
J_c	كثافة التيار الحرج (A/m^2)
I_c	التيار الحرج (A)
J	كثافة التيار (–)
M	التمغنط
R_{WP}	عامل الوزن
q	شعاع التموج
T	درجة الحرارة (°C) أو (K)
T_c	درجة الحرارة الحرجة (K)
T_c^{onest}	درجة الحرارة الحرجة البدئية (K)
x	الاحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة (Å)
y	الاحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة (Å)

z	الاحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة (Å)
I	شدة الإشعاع [U–A]
V_F	سرعة فيرمي (m/s)
V	حجم الخلية الاساسية (Å)
m	الكتلة (Kg)
n_s	كثافة الالكترونات فائقة الناقلية (m^{-3})
n_0	كثافة الالكترونات عند 0k (m^{-3})
S_C	السطح الحرج
$T_{c\ MAX}$	درجة الحرارة العظمى
n_{AC}	الكمية المولية لحمض الستريك
n_c	الكمية المولية للمركب
H_{c1}	المجال المغناطيسيس الأول (Tesla)
H_{c2}	المجال المغناطيسي الثاني (Tesla)
I	التيار الكهربائي (A)
K	معامل غايزنبرغ لندو
n	تركيز حاملات الشحنة (كثافة الالكترونات)
الحروف اليونانية	

ξ	مسافة التوافق (m)
ξ_{GL}	مسافة التوافق لهايزنبرغ ولندو (m)
$\xi(T)$	نصف قطر الدوامة (m)
$\|\Delta\|$	طاقة ترابط الزوج الإلكتروني (ev)
θ	زاوية الإنعراج لبراغ (°)
λ	الطول الموجي للأشعة السينية (Å)
λ_L	عمق الإختراق للندو (m)
λ_0	عمق الإختراق عند 0k (m)
$\vec{\nabla}$	تدرج الدالة
ΔT	عرض الإنتقال من الحالة العادية الى الحالة الفائقة الناقلية (m)

الوحدات

A	الأمبير
Å	أنجستروم
°C	درجة سلسيوس
g	غرام
k	درجة كالفن
m	متر

min	دقيقة
Tesla	تسلا وحدة قياس المجال المغناطيسي
Tonnes	طن
tr/min	دورة/الدقيقة
V	فولط
h	ساعة
Ω	أوم
الثوابت الفيزيائية	
c	سرعة الضوء في الفراغ
e	شحنة الإلكترون
h	ثابت بلانك
k	معامل شيرر
k_B	ثابت بولتزمان
μ_0	سماحية الفراغ
π	3.14
$\hbar$	ثابت ديراك
المؤشرات	
hkl	قرائن ميلر

المقدمـــة العامـــة

المقدمة العامة

تصنّف المواد بناءً على قدرتها على نقل التيار الكهربائي إلى ثلاث فئات رئيسية: العوازل (Insulators)، أنصاف النواقل (Semiconductors)، والنواقل (Conductors). إلا أن هناك فئة رابعة تُعرف بالموصلات الفائقة (Superconductors) [1].

الموصلية الفائقة هي ظاهرة فريدة تظهر في بعض المواد عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جدًا، تقترب من الصفر المطلق (0K). في هذه الظروف الخاصة، تتمكن المادة من نقل التيار الكهربائي دون أي مقاومة تقريبًا، أي أن مقاومتها الكهربائية تصبح شبه معدومة [2]. إضافةً إلى ذلك، تتميز هذه المواد بقدرتها على طرد المجال المغناطيسي الخارجي، وهي خاصيتان بارزتان جعلتا من المواد فائقة التوصيل محورًا لعديد من التطبيقات العلمية والتقنية.

من المعروف أن المقاومة الكهربائية في المواد التقليدية تؤدي إلى فقدان جزء كبير من الطاقة على شكل حرارة، مما يؤدي إلى ارتفاع درجات حرارة الأجهزة الكهربائية. كما أن المجال المغناطيسي عادةً ما يخترق جميع المواد العادية دون استثناء. أما في حالة الموصلات الفائقة، وتحت ظروف معينة، فإن المجال المغناطيسي يُطرد منها تمامًا، مما أتاح استخدام هذه الظاهرة في تطوير تقنيات مبتكرة ومتقدمة في مختلف المجالات [1].

في عام 1911، أثناء دراسة العالم الهولندي هيك كامرلينج أونس [3] للمقاومية الكهربائية للمعادن عند درجات حرارة منخفضة، لاحظ أن مقاومية الزئبق تنخفض إلى الصفر عند درجة حرارة 4K (أي 269 °C−). وقد تمكن من تحقيق هذه الدرجات المنخفضة عبر تسييل غاز الهيليوم. أثار هذا الاكتشاف اهتمام العديد من العلماء، خاصة بعد اكتشاف مواد أخرى تظهر نفس الظاهرة عند تبريدها، مما خالف المعتقدات السائدة آنذاك. ونظرًا لارتفاع تكلفة تسييل الهيليوم، نشأت منافسة قوية بين الباحثين لتطوير مواد فائقة التوصيل تكون

درجات الحرارة الحرجة لها أقرب ما يمكن إلى درجة الحرارة العادية. من بين هذه المواد، اكتُشف في عام 1988 مركب أساسه عنصر البزموت، حيث بلغَت درجة الحرارة الحرجة لأحد أطواره نحو 110 K [4]. ويُعزى هذا الأداء العالي إلى ترتيب ذراته ضمن بنية بلورية طبقية، مما زاد من كثافة التيار الكهربائي وخفض من المقاومية الكهربائية. كما أن خاصية التموج لبعض الذرات، مثل البزموت والسترونسيوم داخل الخلية البلورية، ساهمت بشكل ملموس في رفع درجة الحرارة الحرجة. وتجدر الإشارة إلى أن هذه الدرجة تتأثر أيضًا بعدة عوامل أخرى، منها طريقة التحضير وظروفه بالإضافة إلى عمليات التطعيم المختلفة.

لقد تم في هذه الدراسة تحضير الطور Bi – 2212 فائق الناقلية المنتمي لعائلة المركبات BSCCO بواسطة أحد أنواع طريقة محلول – هلام (طريقة بيتشيني) والبلمرة الضوئية وتطعيمه بعنصر الهولميوم في موقع السترونيوم.

وفي هذا الصدد تندرج إشكالية هذه الدراسة وهي: ما مدى تأثير التطعيم على البنية البلورية والخصائص الفيزيائية؟ وما الفرق بين طريقتي محلول – هلام والبلمرة الضوئية؟.

من خلال هذا العمل سيتم تقديم الدراسة التجريبية الهدف منها هو الإجابة عن هذه الإشكالية، وفقا لمذكرة تتضمن ثلاثة فصول رئيسية .

في الفصل الأول سنعرض جزءا نظريا نتعرف من خلاله على ظاهرة الناقلية الفائقة، أنواعها، أهم نظرياتها وتفسيرها مع إعطاء أهم خصائصها، ثم سنشرح البنية البلورية للمركب المدروس، وما مدى تأثير التطعيم على مركبات فائقة الناقلية وأهم تطبيقاتها.

وفي الفصل الثاني سنقدم بعض طرق تحضير المركب $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ وذكر أهم المراحل التي حضرت بها العينات المدروسة لهذا المركب وكذلك التعرف على التقنيات التي استعملت في تشخيص هذه العينات.

في الفصل الثالث سنعرض ونحلل النتائج التجريبية المتحصل عليها، ثم نختم العرض بخلاصة عامة.

مراجع المقدمة العامة

❖ المراجع العربية

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

[2] في. محمد عبد دراسة تأثير التعويض الجزئى لعنصر Ag على الخصائص التركيبية و السطحية و الكهربائية للمركب Bi2Sr2CaCu2O8 105 الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية مجلة كلية التربية جامعة (بابل) – 78 – 2012

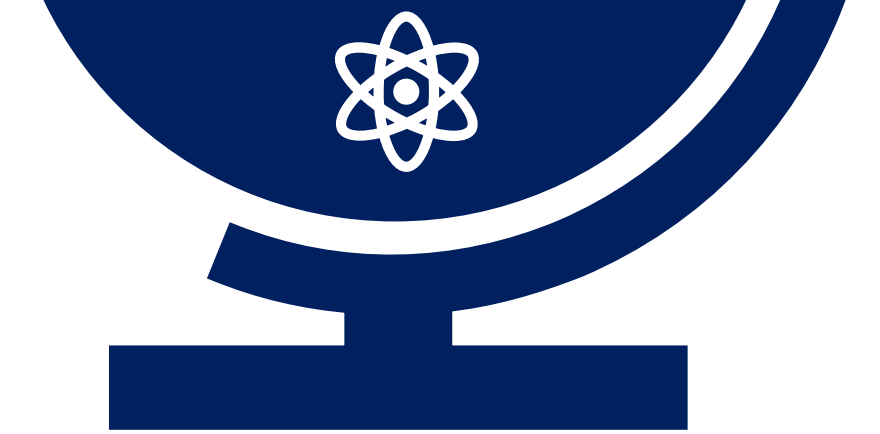
[3] حسيــن، زملاؤه. دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد. Diss. جامعة قاصـــــدي مربــاح ورقلة، 2017.

❖ المراجع الأجنبية

[4] Maeda, Hiroshi, et al. "A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element." Japanese Journal of Applied Physics 27.2A (1988): L209.

الفصل الأول:

عموميات حول النواقل الفائقة وتطعيمها



10. مقدمة

تتمايز المواد في الطبيعة من حيث قدرتها على توصيل التيار الكهربائي الى عوازل، وأنصاف نواقل ونواقل بالاضافة الى نوع خاص يعرف بالمواد فائقة الناقلية. وتعد ظاهرة النقل الفائق من الظواهر الفيزيائية المثيرة للإهتمام، سواء من حيث دراستها النظرية أو تطبيقاتها العملية[1]. وتحدث هذه الظاهرة عند درجات حرارة منخفظة جدا تقترب من الصفر المطلق تسمى بدرجة الحرارة الحرجة [2]، حيث تنعدم مقاومتها الكهربائية تماما، مما يفسر تسميتها بالـ "**فائقة الناقلية**". كما تمتاز هذه المواد أيضا بقدرتها على طرد المجال المغناطيسي الخارجي، وهو ما يفتح المجال أمام استخدامات واسعة ومتنوعة لها.

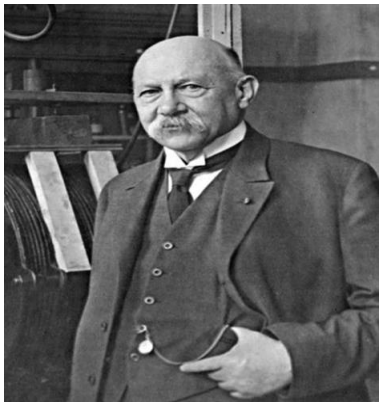
وعليه سنحاول في هذا الفصل عرض بعض العموميات عن هذه الظاهرة وتفسيرها النظري ثم نعرج على أهم ما يميز البنية البلورية للطور Bi−2212 وبعض الآثار الناجمة عن تطعيمه.

11. نبذة تاريخية عن النواقل

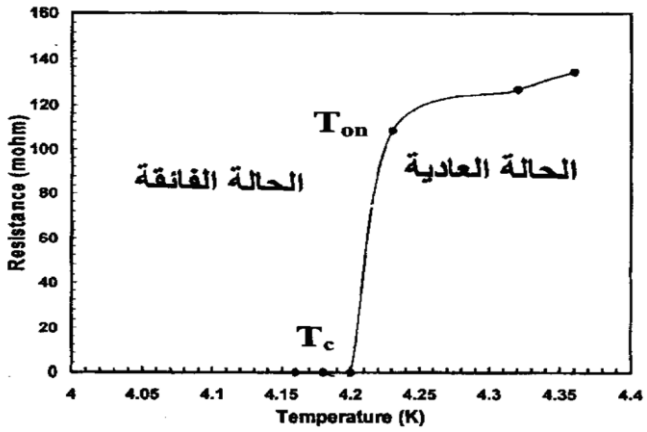
في عام 1911، أجرى العالم الهولندي هايك كامرلينغ أونس (Heike Kamerlingh Onnes) [3] دراسة حول المقاومة الكهربائية عند درجات الحرارة المنخفضة بهدف تحديد ما إذا كانت ستستمر في الانخفاض بشكل خطي مع انخفاض الحرارة أم أنها ستستقر عند قيمة معينة. وعندما اختبر الزئبق النقي عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الهيليوم السائل (4K) الذي نجح في إسالته عام 1908م، لاحظ أن المقاومة الكهربائية للزئبق تنخفض فجأة إلى ما يقارب الصفر أقل من $2 \times 10^{-5}\ \Omega$ عند درجة حرارة حوالي 4.2K (−268.95°C) كما يبينه الشكل (1−1).

أطلق أونس على هذه الظاهرة اسم "الناقلية الفائقة" حيث تصبح المقاومة الكهربائية شبه معدومة عند هذه الدرجة. ومنذ ذلك الحين عرفت درجة الحرارة التي تفقد عندها المادة مقاومتها الكهربائية وتتحول إلى ناقل فائق باسم "درجة الحرارة الحرجة" (Tc)، بينما سميت الدرجة التي تبدأ عندها المقاومة في الانخفاض المفاجئ بـ" درجة حرارة بداية الانتقال (Tc^{on}) ، وأما الدرجة التي ينتهي عندها الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة فائقة الناقلية بـ" درجة حرارة نهاية الانتقال (Tc^{off})، كما يُعرف الفرق بين درجة الحرارة البداية والنهاية باسم "عرض الانتقال" (ΔT).

بفضل هذين الاكتشافين حصل أونس على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1913 تقديرا لإسهاماته الرائدة في هذا المجال.



الشكل (1-1): العالم الهولندي هايك كمارلين أونس [4]



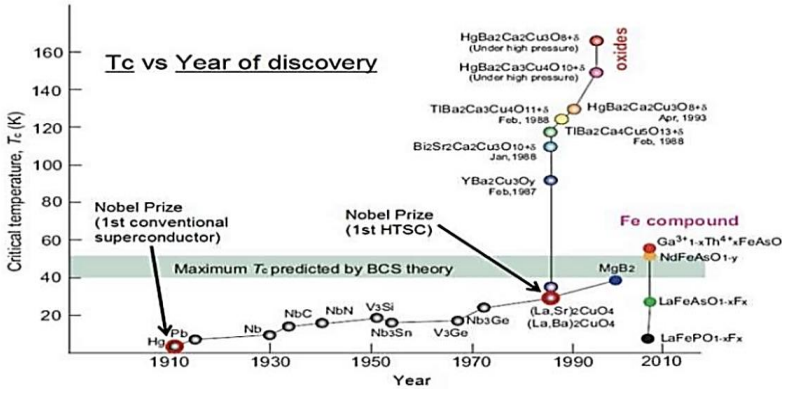
الشكل (1-2): إنعدام المقاومة في النواقل الفائقة [4]

في عام 1933، اكتشف العالمان مايسنر وأوشنفيلد (Meissner & Ochsenfield) إحدى أهم الخصائص الأساسية للمواد فائقة الناقلية، حيث لاحظا أن المجال المغناطيسي يُطرد بالكامل من داخل الناقل الفائق عند تبريده إلى درجة حرارة حرجة، وذلك عندما يكون المجال المغناطيسي الخارجي أقل من قيمة حرجة معينة [5]. تُعرف هذه الظاهرة اليوم باسم "تأثير مايسنر"، وهي إحدى السمات المميزة للمواد فائقة الناقلية.

شهد عام 1957 تطورًا كبيرًا في هذا المجال مع ظهور نظرية BCS، التي قدمها ثلاثة علماء أمريكيين هم جون باردين (John Bardeen)، ليون كوبر (Cooper Leon) وجون شريفر (John Schrieffer) [6] حيث قدمت هذه النظرية تفسيرا لظاهرة الناقلية الفائقة، فقد افترضت أن أزواج الإلكترونات المعروفة باسم "أزواج كوبر" تتشكل نتيجة التفاعل بين الإلكترونات واهتزازات الشبكة البلورية (الفونونات). تتحرك هذه الأزواج بكثافة كبيرة عبر المادة دون مقاومة كهربائية، مما يؤدي إلى الناقلية الفائقة [7].

وفي عام 1972، نال هؤلاء العلماء الثلاثة جائزة نوبل تقديرًا لإسهامهم البارز. ومع ذلك، فقد تبين في ثمانينات القرن الماضي أن نظرية BCS لا تستطيع تفسير ظاهرة التوصيل الفائق في بعض المواد عند درجات حرارة عالية. ومنذ ذلك الحين، يسعى الباحثون إلى تطوير مواد فائقة الناقلية تعمل عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة، وهو ما يُعد التحدي الأكبر في هذا المجال حاليا.

يبين الشكل (1-3) أدناه، مراحل اكتشاف مختلف المواد فائقة الناقلية بدءا من الزئبق النقي الذي اكتشفه أونس إلى غاية ما يعرف بالنواقل الفائقة ذات درجات الحرارة العالية HTSC.



الشكل (1-3): كرونولوجيا إكتشاف المواد فائقة الناقلية ودرجة الحرارة الحرجة لها [8]

12. مفهوم النواقل الفائقة

الناقلية الفائقة هي ظاهرة فيزيائية مميزة تتمثل في قدرة بعض المعادن على نقل التيار الكهربائي دون أي فقدان للطاقة، مما يفتح المجال أمام تطبيقات تقنية مذهلة [9]. وتعد من أبرز الظواهر في فيزياء الحالة الصلبة، إذ تتميز المواد فائقة الناقلية بانعدام مقاومتها الكهربائية تقريبا، مما يسمح بمرور التيار الكهربائي من دون أي عائق [10]. تحدث هذه الظاهرة عند تبريد المواد الى درجات حرارة منخفضة جدا تقترب من الصفر المطلق، وهي ما تعرف بدرجة الحرارة الحرجة [11] وتمتاز بقدرتها على طرد المجال المغناطيسي الخارجي وهو ما يعرف بتأثير مايسز.

13. ظاهرة الناقلية الفائقة

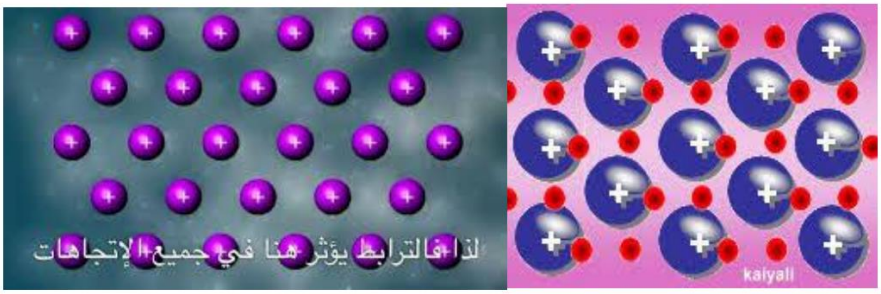
1.4. تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة

يمكن تفسير ظاهرة الناقلية الفائقة من خلال الانخفاض المفاجئ في مقاومة بعض المعادن عند تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً، دون أن تتغير خصائصها الكهربائية. وكما هو معروف، فإن المقاومة الكهربائية في المعادن تنشأ نتيجة تصادم الإلكترونات الحرة مع الذرات في الشبكة البلورية أو مع عيوبها، مما يؤدي إلى تغيير اتجاه حركة الإلكترونات وفقدان جزء من الطاقة.

أما في حالة الناقلية الفائقة، فإن الإلكترونات تتحد لتكون ما يُعرف بـ "أزواج كوبر"، حيث يؤدي هذا الارتباط إلى خفض طاقتها. ونتيجة لذلك، تتمكن هذه الأزواج من التحرك داخل المادة بكثافة دون التعرض للتصادم مع أنوية الذرات. عند مرور الإلكترونات خلال الشبكة البلورية، فإنها تحدث اضطراباً في بنية الشبكة، كما هو موضح في الشكل (1-4)،

وهذا الاضطراب ينتج فونونات وهي كمات اهتزاز الشبكة البلورية التي يمكن أن يمتصها إلكترون آخر، مما يساهم في تكوين أزواج كوبر [12].

تظهر المواد فائقة الناقلية سلوكاً فريداً يتمثل في انعدام مقاومتها الكهربائية تماماً ورفضها لاختراق المجال المغناطيسي، مما يجعل لها تطبيقات واسعة ولا محدودة. فبينما تعاني المواد التقليدية من فقد كبير للطاقة بسبب المقاومة، وتسمح بتغلغل المجال المغناطيسي فيها، فإن المواد فائقة الناقلية، وتحت ظروف معينة، تمنع مرور هذا المجال بالكامل، وهو ما يمنحها خصائص فريدة ومميزة تؤهلها لاستخدامات متقدمة في عدة مجالات.[13]

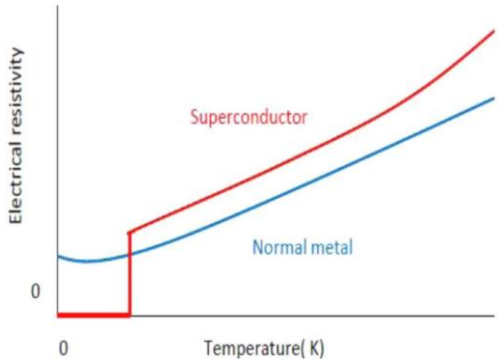


الشكل (1-4): مرور الالكترونات خلال الشبكة البلورية وتكوين أزواج كوبر [14]

2.4. الخصائص الفيزيائية للمواد فائقة الناقلية

1.2.4. الخاصية الكهربائية

تتصرف المواد فائقة الناقلية بطريقة مشابهة للمعادن عند مرور تيار مستمر وذلك اعتماداً على درجة حرارتها. فإذا كانت المادة تُظهر مقاومة كهربائية فإنها تعتبر في حالتها العادية. أما عند اختفاء المقاومة تماماً تحت درجة حرارة محددة (درجة الحرارة الحرجة)، فإن المادة تدخل في الحالة فائقة الناقلية [8] كما يبينه الشكل (1-5) أدناه.

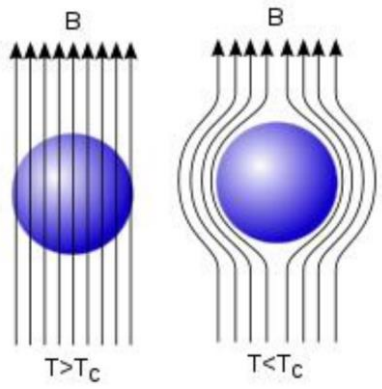


الشكل (1−5): تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة في المواد الفائقة الناقلية (بالاحمر)

والمواد العادية (بالأزرق) [8].

2.2.4. الخاصية المغناطيسية

تم اكتشاف جانب مهم آخر يتمثل في أن هذه المواد فائقة الناقلية تظهر حساسية عالية جدا تجاه المجال المغناطيسي عند درجة الحرارة الحرجة. فعند الوصول إلى حالة الناقلية الفائقة (المقاومة الصفرية)، تقوم المادة بطرد المجال المغناطيسي الخارجي بالكامل، بغض النظر عن شدته. ويُفسر هذا السلوك بظهور تيارات سطحية أثناء انتقال المادة من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة نتيجة التغيرات المفاجئة في الروابط الذرية والجزيئية داخل المادة تؤدي هذه التيارات إلى إلغاء المجال المغناطيسي داخل الموصل، مما يخلق تأثيرًا مغناطيسيا معاكسا على أي جسم مغناطيسي قريب حيث تكون النفاذية المغناطيسية النسبية للمادة مساوية للقيمة 1−. أي يحدث طرد كامل للمجال المغناطيسي الخارجي يُعرف هذا الظاهرة باسم "تأثير مايسنر" (Effet Meissner)، كما يوضح الشكل (1−6) الفرق في سلوك المجال المغناطيسي بين الحالة العادية وحالة الناقلية الفائقة [15].

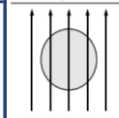
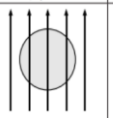
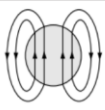
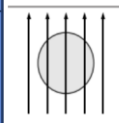
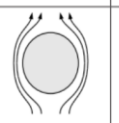
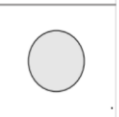


(ب) (أ)

الشكل (1–6): سلوك المجال المغناطيسي: (أ) في حالة ناقل فائق، (ب) في حالة ناقل عادي [16]

ويلخص الجدول (1–1) سلوك المجال المغناطيسي في الناقل العادي المثالي والناقل الفائق في وجود وعدم وجود المجال المغناطيسي الخارجي.

الجدول (1–1): المقارنة بين السلوك المغناطيسي لناقل مثالي وناقل فائق

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

3.4. المقادير الحرجة للنواقل الفائقة

1.3.4. درجة الحرارة الحرجة (Tc)

درجة الحرارة الحرجة هي التي عندها يتم التحول من الحالة العادية للمادة إلى حالة الناقلية الفائقة، أي أن قيمة المقاومة الكهربائية تؤول إلى الصفر. وتعرف أيضا بدرجة الحرارة الحدية وهي أقل من 23k للمواد فائقة الناقلية التي لها درجة حرارة حرجة منخفضة، وفي حدود 100K وأكبر منها للنواقل الفائقة المعروفة بالنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية وتتغير قيمتها وفقا للعوامل التالية:

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

2.3.4. المجال المغناطيسي الحرج (Hc)

المجال المغناطيسي الحرج هو المجال الذي تتحول عنده المادة من حالة فائقة الناقلية إلى حالة النقل العادي، وتعد ثاني أهم خاصية مميزة للمواد فائقة الناقلية حيث أن تجاوزه يؤدي إلى إحتفاء ظاهرة الناقلية الفائقة. وتعتمد قيمة المجال على درجة الحرارة ونوعية المادة، وتعطى عبارته [17] بالعلاقة:

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

حيث:

- μ_0 السماحية المغناطيسية في الفراغ.
- H المجال المغناطيسي داخل المادة.
- M المغنطة.

3.3.4. كثافة التيار الحرج (Jc)

ترتبط كثافة التيار الحرج في المواد فائقة التوصيل بالمجال المغناطيسي الحرج ، حيث أن التيار المار في الناقل الفائق يولّد مجالًا مغناطيسيًا عند سطحه. يُعرَّف التيار الحرج بأنه التيار الذي يؤدي إلى توليد مجال مغناطيسي يعادل المجال المغناطيسي الحرج للمادة فائقة التوصيل. ومع ذلك، فإن تحديد كثافة التيار الحرج يُعد أكثر تعقيدًا بسبب ظاهرة اختراق المجال المغناطيسي جزئيًا داخل المادة، والذي يحدث على مرحلتين: مرحلة الحالة العادية ومرحلة الحالة فائقة التوصيل.

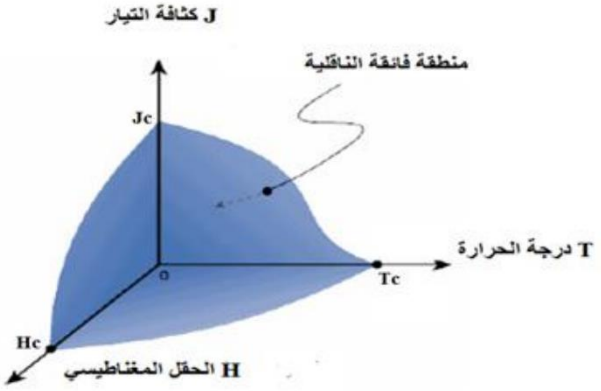
عند تجاوز التيار لهذه القيمة الحرجة، يبدأ المجال المغناطيسي باختراق الناقل الفائق، مما يؤدي إلى تحوّل مفاجئ في المقاومة من الصفر إلى قيمة غير صفرية [17].

13.3.4. السطح الحرج Sc:

يمكن للناقل الفائق أن يفقد تأثير مايسنر في الحالات التالية:

- إذا تجاوزت درجة الحرارة الحرجة (Tc).
- إذا تجاوز المجال المغناطيسي الخارجي المطبق قيمة حرجة المسمى الحقل الحرج (Hc).
- إذا فاقت كثافة التيار داخله كثافة التيار الحرج (Jc).

هذه المعايير الثلاثة (Tc) (Hc) و(Jc) تمكن من تحديد المجال فائق الناقلية والذي بعده يعود الناقل إلى الحالة العادية كما هو مبين في الشكل (1-7).



الشكل (1-7): يمثل السطح الحرج الذي يحد المنطقة فائقة الناقلية [17]

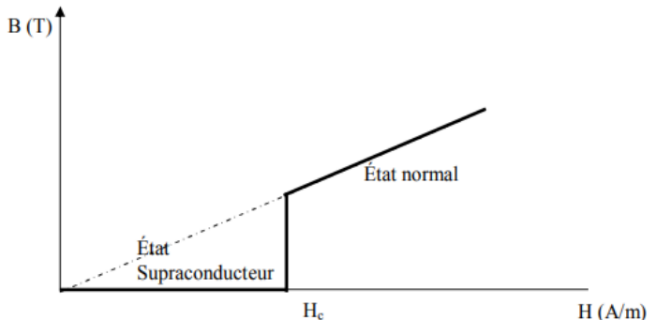
14. أنواع النواقل الفائقة

1.5. النوع الأول (Type I)

النواقل الفائقة التي تمتاز بوجود مجال مغناطيسي حرج واحد تُظهر سلوكًا بسيطًا نسبيًا، إذ عند بلوغ المجال المغناطيسي هذه القيمة الحرجة، يتم طرد المجال الخارجي جزئيًا وتخترق خطوطه سطح المادة بسمك يعادل طول اختراق لندن [17]، مما يؤدي إلى توليد تيارات فائقة التوصيل. لكن عند تجاوز هذه القيمة، تفقد المادة خاصية النقل الفائق مباشرة.

يتميّز هذا النوع من النواقل بحالتين فقط: الحالة العادية ذات مقاومة كهربائية عالية، والحالة الفائقة التي تنعدم فيها المقاومة وتُظهر خاصية ديا-مغناطيسية مثالية، كما هو موضح في الشكل (1-8) [17].

رغم خصائصه، فإن استخدام هذا النوع من المواد يبقى محدودًا بسبب ارتفاع تكلفته، بالإضافة إلى ضعف قيمة المجال المغناطيسي الذي يمكنه تحمله والذي لا يتجاوز 0.2 T. ولا يمكن استعادة الحالة الفائقة إلا بعد رفع درجة الحرارة فوق درجة التحول ثم إعادة التبريد. ويُعرف هذا النوع باسم "النواقل الفائقة ذات درجة الحرارة المنخفضة" (LTS).

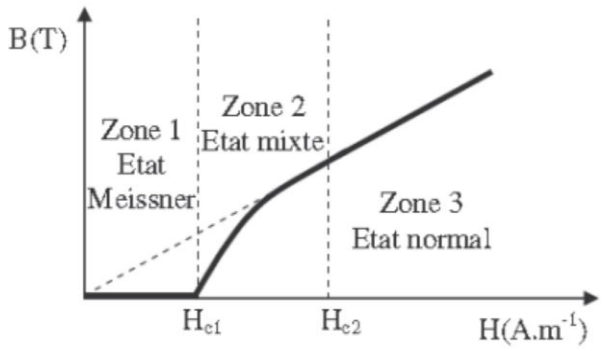


الشكل (1−8): تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي المطبق للنوع الأول [18]

2.5. النوع الثاني (Type II)

في النواقل التي تمتاز بوجود مجالين مغناطيسيي حرجين Hc_1 و Hc_2 حيث $Hc_1 < Hc_2$، فإنه إذا تجاوزت قيمة المجال المغناطيسي المطبق القيمة Hc_1 ولم تتعدى القيمة Hc_2 فسينتقل إلى حالة تعرف بالمختلطة تنشأ بسبب الاختراق الجزئي ولن ينتقل إلى الحالة العادية، أما إذا تجاوز المجال القيمة Hc_2 فإن الناقل سيصل إلى الحالة العادية [19]. يطلق على هذا النوع بالنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية (HTS). يمكن تقسيم تغير المغنطة المبينة في الشكل (1−9) أدناه في هذه الحالة إلى ثلاثة مناطق كما يلي:

- **المنطقة 1**: وتكون في المجالات التي تكون أقل من Hc_1 وتكون المادة في حالة فائقة الناقلية.
- **المنطقة 2**: وتكون محصورة بين المجالين Hc_1 و Hc_2 وفيها تكون المادة في الحالة المختلطة.
- **المنطقة 3**: وتكون بعد المجال Hc_2 أين يتم إنتقال مادة الناقل إلى الحالة العادية.



الشكل (1-9): تغير المغنطة بدلالة المجال المغناطيسي في النوع الثاني [18]

15. أهم نظريات الناقلية الفائقة

1.6. نظرية الإخوة لندن

افترض الإخوة لندن أن كثافة التيار تتناسب مع الكمون $\vec{A}$ للمجال المغناطيسي المحلي بالعلاقة [20]:

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \cdot \vec{A} \qquad (2-1)$$

هذه العلاقة تؤدي إلى أول معادلة للندن:

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \cdot \vec{B} \qquad (3-1)$$

حيث: μ_0 : السماحية في الفراغ.

λ_L: بعد لندن.

حيث في وجود مجال مغناطيسي فإنه ستتكون حلقات للتيار في الناقل الفائق معاكسة له في الإتجاه. فبإستخدامهما لمعادلات ماكسويل، تحصلا على العلاقة التي تعبر عن تأثير مايسنر.

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

يشير حل هذه المعادلة إلى مجال مغناطيسي يعمل على إختراق الناقل الفائق وذلك في حدود المسافة λ_L. كما تشير العلاقة:

$$\lambda_L(T,H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(T,H) q^2}} \qquad (5-1)$$

2.6. نظرية غايزنبرغ لاندو:

منحت هذه النظرية تعريف لدالة موجية $\psi(r)$، وهي أن مربعها ψ^2 يمثل كثافة حاملات الشحنة في الحالة فائقة الناقلية (إلكترونات أزواج كوبر). يلعب معامل غايزنبرغ-لاندو [21] في هذه الدراسة دورا أساسيا في حساب الطاقة السطحية ويثبت أن هذه العلاقة إيجابية إذا كان $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$ كما يُمكن هذا المعيار من التمييز بين النواقل الفائقة من النوع الأول والثاني [22] حيث:

$$K = \frac{\lambda_L}{\varepsilon} \qquad (6-1)$$

- λ_L: عمق الإختراق للندو
- ε: تمثل مسافة النواقل.

وأثبتت هذه النظرية وجود مقدارين مهمين للنواقل الفائقة هما:

1.2.6. مسافة التوافق

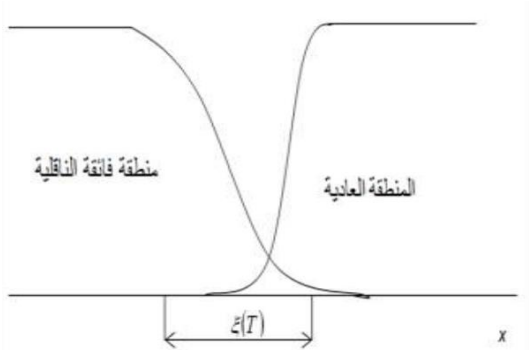
وهي المسافة الفاصلة بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية كما يبينه الشكل (ا-10) وذلك عندما يكون الناقل في الحالة المختلطة [23]، حيث يرمز له بالرمز: ξ وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\xi = \frac{hV_F}{\pi|\Delta|} \qquad (7-1)$$

- V_F: سرعة فيرمي.
- $|\Delta|$: طاقة ربط الزوج الإلكتروني.

وتتغير هذه الأخيرة بدلالة درجة الحرارة بعلاقة غايزنبرغ – لاندو [23] كما يلي:

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



الشكل (1–10): مسافة التوافق بين المنطقة العادية وفائقة الناقلية [24]

2.2.6. عمق الإختراق

يعرف بأنه المسافة التي يتناقص فيها الحث المغناطيسي داخل مادة فائقة التوصيل [20]، عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي حيث يبدأ هذا الحث بالتناقص من سطح المادة إلى أن يختفي تقريبا بعد مسافة معينة داخلها. في هذه الطبقة السطحية تنشأ تيارات كهربائية تعرف بتيارات سطحية تعمل على توليد حقل مغناطيسي مضاد للحقل الخارجي[25]. يعرف هذا العمق بطول لندن λ_L و تتراوح قيمته بين عشرات إلى بضع مئات من النانومتر. ويحسب عمق الإختراق بالعلاقة:

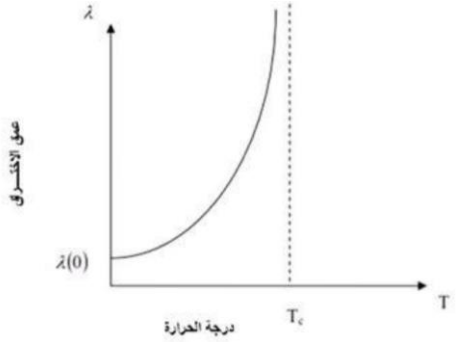
$$\lambda_L = \frac{c}{e}\left(\frac{m}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9-1)$$

حيث n: تمثل تركيز حاملات الشحنة (كثافة الإلكترونات) وتعطى بـ:

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

ويرتبط عمق الإختراق بعلاقة لاندو:

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

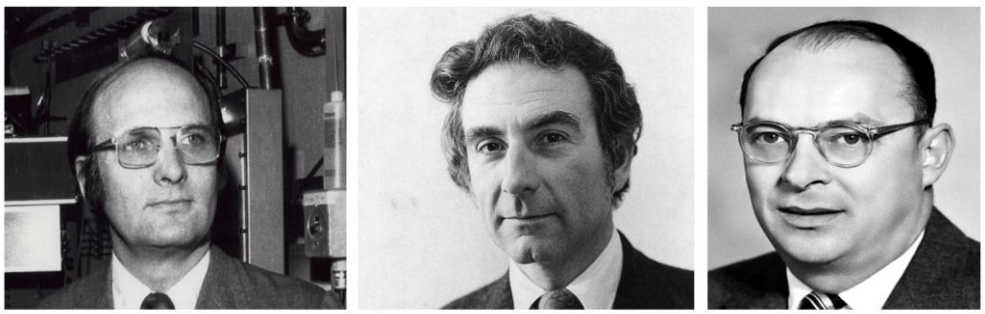


الشكل (1-11): منحنى يوضح تغيرات λ بدلالة T [26]

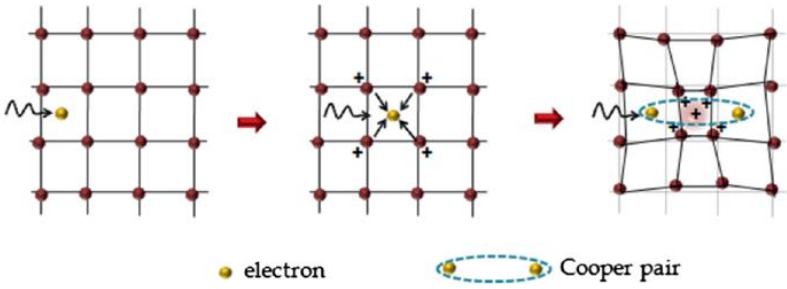
4.6. نظرية BCS

سميت هذه النظرية ب *BCS* اختصارا لأسماء العلماء باردين ، كوبر و شريفر (الشكل 1-12) وهي نظرية طرحت عام 1957 لتفسير ظاهرة التحول الى الحالة فائقة الناقلية في بعض المواد عند درجات حرارة منخفظة (عند تبريدها). هذه الأخيرة تعتمد على آلية تكوين أزواج كوبر، بحيث تتغلب بعض القوى الجاذبية الضعيفة داخل المادة (تنشأ من تفاعل الالكترونات مع اهتزازات الشبكة البلورية) على التنافر الطبيعي بين الالكترونات، فيتحد كل الكترونين معا ليكونا ما يسمى زوج كوبر. يفسر ذلك على انه عندما يمر الالكترون الأول بين الأيونات فإنه و لزمن قصير جدا يؤدي إلى إنجذابها فيجعلها متقاربة من بعضها البعض مما يؤدي الى زيادة تركيز الشحنة الموجبة لحظيا في المنطقة أي جعلت هذا الالكترون محاطا

بحاجز من الشحنات الموجبة بحيث تكون أكبر من الشحنات السالبة التي يمتلكها الالكترون الثاني وبذلك تطغى قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي الى تقارب الالكترونين من بعضهما كما في الشكل (1-12).



الشكل (1-12): العلماء باردين – كوبر – شريفر [27]



الشكل (1-13): آلية تكوين زوج كوبر في النواقل الفائقة [28]

تتحرك أزواج كوبر داخل مادة كمومية جماعية واحدة، دون تصادمات مع الذرات، لذلك لا تفقد طاقة ولا تولد مقاومة. كما أن هناك فجوة طاقية وهي الفرق في الطاقة بين الحالة فائقة الناقلية والحالة العادية بحيث تحمي أزواج كوبر من التفكك الحراري. وتتنبأ هذه النظرية بعلاقة ترابط الفجوة بدرجة التحول للناقل عند الصفر المطلق [24]:

$$E_g = 3.53 K_B T_c \qquad (1-12)$$

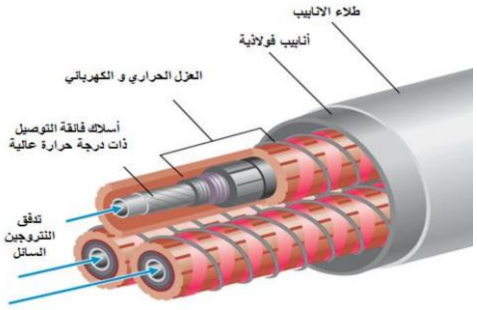
حيث: K_B: ثابت بولتزمان

T_c : درجة الحرارة الحرجة

16. تطبيقات النواقل الفائقة

1.7. تطبيقات الخصائص الكهربائية

- تستعمل في صناعة الأسلاك والخطوط التي تنقل تيارات عالية دون فقدان للطاقة وتسمى كالات القدرة كما هو مبين في الشكل (1-14) [29].



الشكل (1-14): الكابلات المصنوعة من مواد فائقة الناقلية[30]

- محددات التيار التي تعتمد في نظام تشغيلها على الإنتقال من حالة فائقة الناقلية إلى الحالة العادية، هذا الإنتقال قصير جدا مما يجعلها جيدة التوصيل [31] كما في الشكل (1-15).

الشكل (1-15): محددات التيار فائقة الناقلية[32]

ان استخدام المواد فائقة الناقلية للمحركات الكهربائية يؤدي الى تحسين الكفاءة في انتاج هذه الالات وزيادة المجال المغناطيسي وهذا ما يجعلها أكثر استخداما في العديد من المجالات [33]

2.7. تطبيقات الخصائص المغناطيسية

- تستعمل النواقل الفائقة في مجال التصوير الإشعاعي كالتصوير بالرنين المغناطيسي النووي (RMU) والرنين المغناطيسي (IRM) [34] (الشكل 1-16).

الشكل (1-16) جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي [35]

- **القطار الفائق (MAGLEV)**

اعتمدت فكرة تصميم هذه القطارات على ظاهرة الطرد المغناطيسي بحيث تطفو أو تقوم عجلات القطارات المصنوعة من المواد فائقة الناقلية على مغناطيس فائق شديد وبالتالي ينعدم الاحتكاك بين عجلات القطارات والقطبان بعد تبريدها مما يساعد في زيادة سرعة القطارات ولهذا سميت بالقطارات الفائقة وتتميز بأن لها سرعة تفوق (550 Km/h) [36].

الشكل (1-17) القطار الفائق MAGLEV [37]

المغناطيس الفائق:

تُستخدم هذه التقنية في صناعة المغناطيسات الفائقة عن طريق تبريدها باستخدام الهيليوم السائل، حيث تنعدم المقاومة الكهربائية في الملفات، حتى عند تسخين الأسلاك، مما يمنع فقدان الطاقة. وبفضل هذا، يمكن لمصدر تيار منخفض أن يمرر التيار بكفاءة. لكن من الضروري الحفاظ على درجة حرارة الهيليوم السائل لضمان توليد مجالات مغناطيسية تفوق قوة المغناطيسات التقليدية المصنوعة من النواقل بنحو عشرة أضعاف [38].

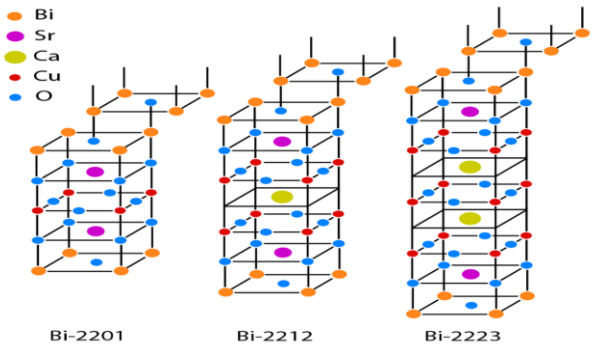
17. مركبات النظام $Bi-Sr-Ca-Cu-o$

فتح اكتشاف الناقلية الفائقة عند درجات حرارة حرجة مرتفعة في أكاسيد النحاس آفاقا جديدة للبحث في كيمياء الحالة الصلبة. وقد أدى هذا الاكتشاف إلى التعرف على عائلة جديدة من المركبات فائقة التوصيل التي تتميز باحتوائها على عنصر البزموت (Bi) كأساس في تركيبها. تملك هذه المركبات الصيغة الكيميائية العامة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ حيث أن n = 1 أو 2 أو 3، وتوافق هذه القيم الأطوار المعروفة باسم Bi-2201 (n=1) و 2212 (n=2) و Bi-2223 (n=3)، والتي [39]:

تمتلك درجات حرارة حرجة تبلغ على التوالي 23 K و85 K و 110 K أما d فهي تمثل مقدار الانحراف عن التركيب الستوكيومتري.

من بين المركبات التابعة لنظام $Bi-Sr-Ca-Cu-o$ يُعد الطور $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$، المعروف بالرمز Bi–2223، من أهم الأطوار، إذ يتميز بدرجة حرارة حرجة تبلغ 110 K [40]، بينما الطور $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$، الذي يُعرف بالرمز Bi–2212، يتميز بدرجة حرارة حرجة تبلغ 85 K. وتختلف البنية البلورية لهذه الأطوار تبعًا لعدد طبقات المستويات CuO_2 حيث يلاحظ تناقص المسافة بين السلاسل $Cu-O$ مع ازدياد عدد هذه الطبقات، كما هو موضح في الشكل (1–18).

تعد طبقات CuO_2 العنصر الأساسي المسؤول عن الظاهرة فائقة الناقلية، في حين تلعب سلاسل $Cu-O$ دورًا مهمًا كمصدر للشحنات، حيث تعمل كخزان يوفر الحاملات الفائقة اللازمة لتوصيل الكهرباء في هذه الأكاسيد [41].



الشكل (1–18): البنية البلورية للأطوار الأساسية للنظام BSCCO [42]

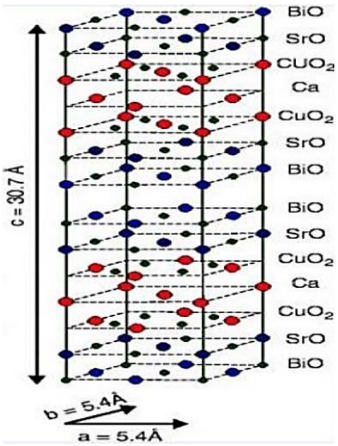
لزيادة التفصيل حول البنية البلورية للأطوار فائقة الناقلية الأساسية المنتمية للنظلم BSCCO، نوضح في الجدول 1–2 بعض المعطيات البلورية كثوابت الخلية الأساسية ودرجة الحرارة الحرجة الموافقة لكل طور.

الجدول (1−2): ثوابت الشبكة ودرجات الحرارة الحرجة لمركبات العائلة $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ [43]

الطور	النظام البلوري	ثوابت الشبكة Å	الدرجة الحرجة Tc (K)
$Bi-2201$	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

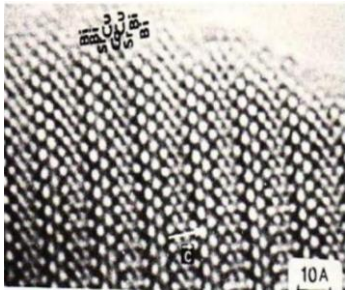
1.8. البنية البلورية للطور $Bi-2212$

تكون المستويات CuO_2 في الطور Bi−2212 مفصولة بمستويات مكوّنة من ذرات الكالسيوم (Ca) التي لا تحتوي على الأوكسيجين (O)، كما تكون المستويات CuO_2 ومستويات (Ca) محصورة بين المستويات SrO والمحصورة بدورها بين المستويات BiO كما يبينه الشكل (1−19) [38].



الشكل (1−19): توزيع المستويات الذرية في بنية الطور $Bi-2212$ [38]

يظهر الشكل (1−20) البنية الداخلية للطور Bi−2212 المتحصل عليها بإستعمال المجهر الإلكتروني عالي الدقة HREM. هذا الأخير يبين موضع التراص الطبقي $Bi-Sr-Ca-Cu-o$ بين السلاسل المكونة من ذرات البسموث Bi [44، 45].



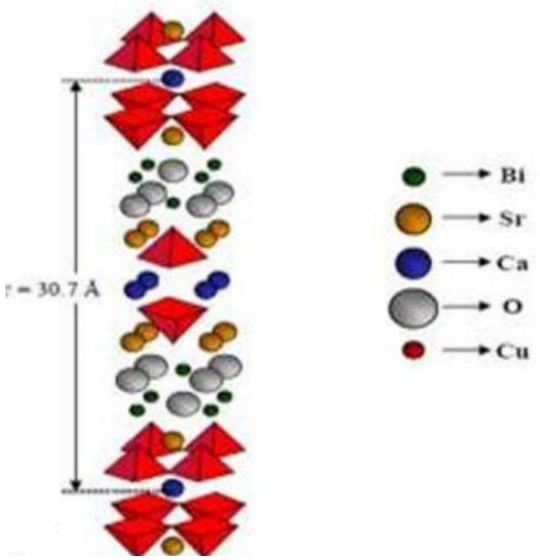
الشكل (1−20): صورة لتوزيع الذرات للطور $Bi-2212$ بإستعمال المجهر الإلكتروني HREM [44]

عموما فإن السلاسل المزدوجة $Bi-O$ تحيط دائما بالطبقة ذات الصيغة العامة $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ فمثلا في حالة الطور Bi−2212 فإن السلاسل $Bi-O$ تتناوب مع الوحدة $Sr_2CaCu_2O_6$، ويبين الجدول (1−3) إحداثيات الذرات في الخلية الأساسية للطور Bi−2212

الجدول (1−3) إحداثيات ذرات الخلية الأساسية للطور Bi−2212 [46]

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

يبين الشكل (1−21) متعددات الوجوه (الخماسية) المكونة من ذرات النحاس الموجودة في المركز وذرات الاكسجين الموجودة في الرؤوس في الطور Bi−2212.



الشكل (1−21): متعددات الوجوه المكونة من ذرات النحاس والاكسجين في الطور $Bi-2212$ [47]

2.8. أثر التطعيم على الطور $Bi-2212$

التطعيم هو عملية يتم فيها استبدال بعض الذرات أو إضافة ذرات جديدة بكميات صغيرة إلى المركب الأصلي، مما يمكنه أن يؤدي إلى تأثير على الخواص البنيوية والفيزيائية، خصوصًا فيما يتعلق بثوابت الشبكة و درجة الحرارة الحرجة (Tc).

يؤثر التطعيم على ناقلات الشحنة وعدد ذرات الأكسجين وترتيبها ضمن مستويات CuO_2. كما أن نقص الأكسجين أو إدخال شوائب عبر التطعيم يؤدي إلى تغييرات في التركيب البلوري والخصائص الكهربائية والمغناطيسية للمادة. ويُعد هذا التأثير عاملًا مهمًا لفهم آلية النقل الفائق عند درجات الحرارة العالية [48]. نلخص في الجدول (1−4) أدناه أهم التأثيرات التي يحدثها التطعيم إنطلاقا من عدة دراسات سابقة على الطور Bi−2212.

الجدول (1-4): أهم آثار التطعيم على الطور Bi-2212

التأثير العام	العنصر المطعم
تحسين البلورة رفع Tc قليلا	Pb (رصاص)
تحسين الربط بين الحبيبات بدون تغيير كبير في Tc	Ag (فضة)
غالبا تخفيض Tc عند تراكيز عالية	Ho, Y
تخفيض كبير في Tc بسبب إضطراب التشابك الإلكتروني	Zn, Fe

18. الطرق المستعملة لتحضير الناقل الفائق

1.10 طريقة محلول – هلام (Sol-Gel)

تعد هذه الطريقة إحدى الطرق الكيميائية البسيطة التي تم إكتشافها قبل نحو 200 عام، وقد حضيت بأهمية كبيرة منذ ستينيات القرن الماضي ومع مرور الوقت إزداد إستخدامها بشكل ملحوظ في السنوات الأخيرة، لما تتميز به من خصائص فريدة لا تتوفر في طرق الإصطناع التقليدية، وخاصة الطرق الحرارية.

تعد هذه الطريقة معالجة كيميائية لمحلول، وتستخدم لتحضير المساحيق والزجاج بهدف تشكيل أغشية رقيقة أو ألياف أو مساحيق وتعرف تجاريا بطريقة محلول – هلام وتستخدم في العديد من التطبيقات، مثل طلاء زجاج النوافذ حيث توفر هذه التقنية تحكما عاليا في نقاء المنتج وتتيح إمكانية ترسيب الأفلام والطلاءات على مجموعة متنوعة من الأسطح [49، 50].

وتتميز هذه الطريقة بقدرتها على إنتاج مواد عالية النقاوة وذات تركيب متجانس مع إمكانية التصنيع في درجات حرارة أقل مقارنة بطرق أخرى شريطة إختيار مذيب لا يتفاعل مع المكونات [51].

2.9 طريقة البلمرة الضوئية (Photo-Polymerization):

هي تقنية تستخدم لتحويل المواد السائلة أو اللزجة (مونومرات) إلى مواد صلبة (بوليمرات) بإستخدام الضوء، عادة ما يكون ضوء الأشعة فوق البنفسجية (UV) أو الضوء المرئي والذي يمتلك القدرة على توليد الجذور الحرة. يمكن التحكم في هذه العملية من خلال ضبط شدة الإضاءة الإبتدائية وتركيز المادة الممتصة للضوء، كما أن إمكانية إجرائها في درجات حرارة منخفضة يساهم في تقليل حدوث التفاعلات الجانبية أثناء البلمرة [52-53]. تمر هذه الطريقة بثلاث مراحل أساسية: بدء البلمرة، ثم مرحلة الإنتشار، تليها مرحلة الإنهاء. تعد الجذور الحرة الناتجة عن التحفيز الضوئي فعالة في بدء بلمرة المونومرات تماما كما في الطرق الأخرى لتوليد الجذور الحرة [52]. وتمتاز هذه المواد التي تحضر بهذه الطريقة بالإستقرار الكيميائي [54-55].

الخاتمة

تناول هذا الجزء النظري ظاهرة الناقلية الفائقة (Superconductivity)، بدءًا من تعريفها الأساسي ومرورًا بخصائصها الكهربائية والمغناطيسية البارزة مثل اختفاء المقاومة الكهربائية وطرد المجال المغناطيسي "ظاهرة مايسنر". كما شمل العرض تحليلا للمقادير الحرجة كدرجة الحرارة الحرجة وشدة المجال المغناطيسي الحرج)، وأنواعها الرئيسية (الناقلية الفائقة التقليدية وغير التقليدية، وتطبيقاتها العملية في مجالات مثل الطب والطاقة والإلكترونيات. بالإضافة إلى ذلك تم استعراض الطرق الحديثة لتحضير المواد فائقة الناقلية وخصائصها البلورية المميزة. وسيتم في الفصل التالي التركيز على التفاصيل التجريبية لتحضير هذه المواد وتقنيات تشخيص خصائصها.

مراجع الفصل الاول

❖ المراجع العربية:

[1] م. نمر دعبس، الخصائص الكهربائية والمغناطيسية في الفيزياء"، الناشر دار عيداء للنشر، 2005

[2] ج. يحي النوري، فيزياء الحالة الصلبة، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 1990.

[4] عبد الوهاب المسيري, and دار الشروق. رحلتى الفكرية فى البذور والجذور والثمار: سيرة غير ذاتية غير موضوعية. دار الشروق, 2023.

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

[11] محمد أحمد عيد, and 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.

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

[19] حسين, et al. دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد. Diss. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[30] د. نسيب ص، بيه " تحضير ودراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم" مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2021م.

[35] حازم فلاح سكيك ،ماهي الموصلات الفائقة التوصيل superconductour, 25 مارس 2016,https://images.app.goo.gl/iXkCRuCFANTKyXt76, 4افريل 2025

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

[48] ع بوديار، دراسة خواص مميزة في الأكاسيد Etude des Propriétés remarquables les "oxydes أطروحة دكتوراه علوم، جامعة باجي مختار عنابة، الجزائر، (2014),

[53] ف يليمر " أساسيات علم البوليمر " ترجمة صلاح محسن عليوي ، جامعة الموصل، 1971.

❖ **المراجع الأجنبية**

[3] Onnes, Kamerlingh. "The resistance of pure mercury at helium temperatures." Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, b 120 (1911).

[5] Mohammed, Laheeb A., and Kareem A. Jasim. "The substitutions of Strontium by yttrium and their effects on $Bi_2Sr_{2-x}Y_xCa_2Cu_3O_{10+\delta}$ superconducting compound." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 1879. No. 3. IOP Publishing, 2021.

[6] Sahni, Viraht, and Xiao-Yin Pan. "Hohenberg-Kohn and Percus-Levy-Lieb proofs of density-functional theory." Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics 85.5 (2012): 052502.

[7] v Zh, Un Eksp. Teor, Fiz, 36", 1918-1923,(1959). Gorko. P. L

[8] Rotter, Marianne, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba 1-x K x) Fe 2 As 2." Physical review letters 101.10 (2008): 107006.

[9] W. D. Callister, " Il s'agit du Hg Ba2 Ca2 Cu3 08", Modulo Editeur.2001 ,62.,

[13] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. 2.787-788 (1933).

[14] 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).

[15] J. Duron, " Modélisation de Matériaux supraconducteurs-application à un limiteur de courant ", N°3469 (2006).
[16] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. 2.787-788 (1933).
[17] K. Ben Alla, "Etude de système de guidage magnétique à base de supraconducteur HTc", 2012.
[18] B. Titaouni, A. Ralem, "Similation de machine superconductric master en genieelectrique. Université de Djilali Bounaama, 2017.
[19] P.Christophe, << Thèse de doctorat », Université Joseph Fourier, Grenoble, (2003).
[21] Tinkham, Michael, and Victor Emery. "Introduction to superconductivity.74-74 :(1996) ".
[22]Savard, S. "mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences." Université de Sherbrooke, Canada 16 (2004).
[23] I. Akhiezer, « Electromagnétisme et ondes électromagnétiques», Ed- Mir. Moscou, P308, (1989).
[24] C. Simon, Les supraconducteurs à haute température critique ", CRISMATISMRA, France (2000).
[25] J. D. Doss, "Engineer's guide to high temperature superconductivity", Ed-john Willey.Son. Inc, P 50-55,(1989).
[26] N. Weist-Million, J. Lemoine, E. Solt, "Les matériaux supraconducteurs, rapport d'épistémologie" (Juillet 2002).
[27] J. Bardeen, L.N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
[28] A.C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, "Introduction to superconductivity", 2 etme Edition, p. 21 (1994).
[29] C. Franck, M. Offiner, A. Kramer, L. Mex and J. Muller," Supercond", Sci. Technol. 11, 1311(1998).
[31] 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.

[32] M. hafiane, and M. bendaoud,"modélisation des phénomenes magneto-thermique dans les dispositifs de limiteur de courant à base de supraconducteur à haute température critique ", mémoire master, université kasdi merbah ouargla, 2015.
[33] ch. Heniri bonnared,"methodes d'evluation du comportement des limitears de courant de court-circuit supraconducteurs résistifs intégrés dans des simulateurs de réseaux électriques", docteur de l'universite de l'orraine, 2017.
[34] Z. necib,H.maraf,"Analyse de L'énergie Dissipative Dans Les Limiteurs de Courant Inductif Pour Les Systèmes D'énergie", mémoire master, Universite kasdi merbah ouargla, 2018.
[36] F. Sardi,"effet dissipatifs dans les superconducteurs a haute Temperature critique ", diplôme de magister, université d'oran, 2012.
[37] M. hafiane, and M. bendaoud, "modélisation des phénomenes magneto-thermique dans les dispositifs de limiteur de courant à base de supraconducteur à haute température critique", mémoire master, université kasdi merbah ouargla, 2015.
[39] F. Kazzoula, "Thèse de magister", Université de Constantine (1996).
[40]T. Leventouni and al, " High-Temperature Superconductors", Vol.1 Ed-DGM P245, (1991).
[41] Y. Matsui and al, " Studies of high temperature superconductors ", Vol.5, Ed-Nova- Science (1990).
[42] T. Leventouni and al, "High-Temperature Superconductors". 1. Ed-DGM, P.245 (1991).
[43] Techniques de l'Ingénieur, "Traité d'Électronique", p 111-356, (1995).
[44] R. M.Hazen and al, Phys. Rev. Lett.60, P1657, (1988).
[45] H. W. Zandbergen and al, Nature.332, P 620, (1988).
[46] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and J. Chenavas, "Studies of high Temperature superconductors", (1991).
[47] J. schlesimger et al. Phys. Rev. Lett, 65, P801, (1990).

[49] C. J. Brinker and W. G. " Sol-Gel Science", Academic press, inc USA, pp 2-11, (1996).
[50] C. A. Pierre. "Introduction to Sol-Gel processing "kluwer, Boston USA ,(1998).
[51] C. Barry M. Carterand. Grant Norton, "Ceramic Materials Science and Engineering" springer, pp 400-402, (2007).
[52] P. G. Ashmore, F. S. Dainton and T. M. Sugden "Photochemistry and Reaction Kinetics", Cambridge (1967).
[54] K. L. Hardeeand A. J. Bard.J. Electrochm. Soc. 124,215,1977.
[55] M. S. Wrighton. Acc. Chem. Res. 12,303,1979.

الفصل الثاني:

طرق تحضير وتشخيص العينات

3. مقدمة

يعتمد تحضير وتشخيص العينات على طبيعة المركب المطلوب. وفي هذا الفصل، سنستعرض أبرز الطرق المستخدمة في تحضير عينات الطور Bi-2212 الذي ينتمي إلى عائلة Bi-Sr-Ca-Cu، مع الاهتمام بالطريقة المعتمدة لتحضير عيناتنا. كما سنتناول بالتفصيل طريقة التحليل والتشخيص التي تم استخدامها لدراسة هذه العينات,

4. طرق تحضير العينات

1.1.3. تقنية محلول-هلام

تعرف هذه التقنية بأنها وسيلة فعالة لتشكيل الأكاسيد غير العضوية إنطلاقا من بنية هلامية، والتي تتحول لاحقاً إلى بنى زجاجية لمواد صلبة غير متبلورة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً. وتهدف هذه الطريقة إلى إنتاج أطوار مستقرة نسبياً عند درجات حرارة معينة انطلاقاً من الطور السائل المحلول. ومن أبرز مزايا هذه التقنية أنها تتيح الحصول على مواد متجانسة بخصائص دقيقة وقابلة للتطبيق، غالباً بأبعاد نانوية [1].

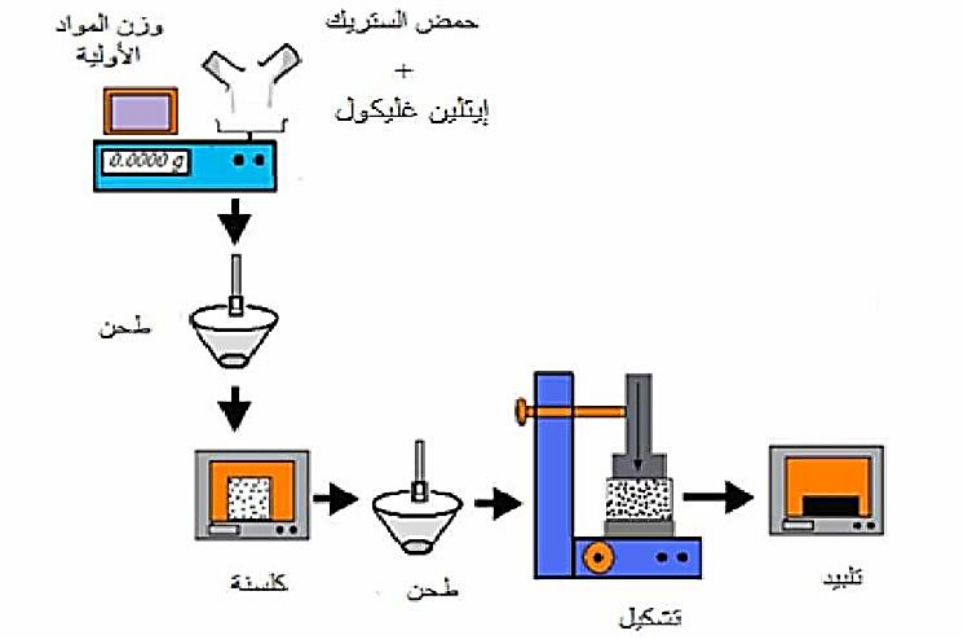
يعتمد تصنيف الهلام الناتج عن هذه التقنية على طبيعته البنيوية، ويشمل نوعين رئيسيين هما [2]:

- **الهلام البوليميري (Polymeric Gel)**: يتكون من شبكة مترابطة من السلاسل البوليميرية.
- **الهلام الحبيبي (Particulate Gel)**: يتكون من شبكة من الجزيئات أو الحبيبات الناتجة عن تهلم المعلق الحبيبي.

1.1.2. طريقة بيتشيني المعدلة

طريقة بيتشيني المعدلة تُعد إحدى الطرق التابعة لتقنية "محلول–هلام"، وتندرج تحديداً ضمن أسلوب "الهلام البوليميري" (Polymeric Gel). تعتمد هذه الطريقة على استخدام الإيثيلين غليكول ومعقدات معدنية لتشكيل سلاسل بوليميرية. وقد سُميت بهذا الاسم نسبة إلى مكتشفها "مادجيو بيتشيني" (Maggio Pechini) الذي سجلها كبراءة اختراع عام 1967 [3]، وتُعرف أيضاً باسم "طريقة المعقدات القابلة للبلمرة".

تعتمد آلية هذه الطريقة على توظيف أحماض كربوكسيلية متعددة الوظائف، قادرة على تكوين معقدات مستقرة مع أيونات المعادن، إلى جانب استخدام كحول ثنائي الوظيفة. يخضع هذا الكحول لعملية الأسترة (polyesterification)، مما يؤدي إلى تشكيل شبكة بوليميرية ثلاثية الأبعاد تحتوي في بنيتها على معقدات المعدن [4].



الشكل (2–1): الخطوات الأساسية لتشكيل مادة خزفية بطريقة بيتشيني

2.1.2. مبدأ تقنية محلول–هلام

يعتمد تصنيع المواد الخزفية المتقدمة على تحويل محلول يحتوي على مركبات معدنية، أو معلق يتكون من جزيئات دقيقة جداً ضمن سائل، إلى مادة لزجة تعرف بالهلام. وعند استخدام قوى سطحية معينة، تتشكل شبكة ضمن هذا المحلول، مما يؤدي إلى تكون الهلام الذي يتكون من جزيئات غروانية مترابطة فيما بينها [4].

3.1.2. التفاعلات الرئيسية في تقنية محلول–هلام

1.3.1.2. مرحلة الحلمأة (Hydrolysis):

في هذه المرحلة، تتفكك المواد البادئة مثل الألكوكسيدات وكلوريدات أو نترات المعادن إلى مكونين نتيجة تفاعلها مع جزيئات الماء، ويعود هذا التفاعل إلى خاصية التفكك الذاتي للماء. تستخدم الحموض أو القلويات القوية كمحفزات، تزيدت سرعة تفاعل الحلمأة.

2.3.1.2. مرحلة التكاثف (Condensation)

بعد الحلمأة، ترتبط الجزيئات الناتجة مع بعضها البعض فيما يُعرف بمرحلة التكاثف، حيث تتكون جسيمات تتجمع تدريجيا مكونة بنى شبكية. تمتد هذه الشبكات لتشكل في النهاية بنية هلامية متماسكة.

3.3.1.2. مرحلة التجفيف

تهدف هذه المرحلة إلى إزالة المذيب من الناتج النهائي. ويعتمد شكل الناتج وبنيته على طريقة التجفيف، إذ يمكن الحصول على مادة مسامية منخفضة الكثافة، أو طبقة رقيقة تغطي سطحًا معينا، أو حتى ألياف يتم سحبها كما في عمليات الغزل التقليدي.

4.1.2. تطبيقات تقنية محلول–هلام

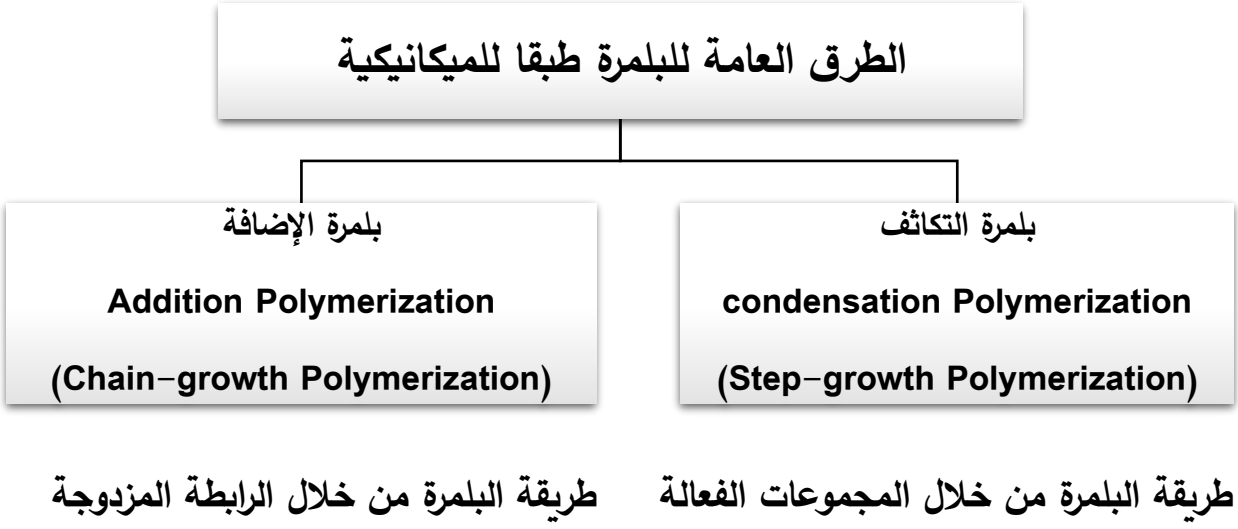
تستخدم في اصطناع هلام السليكا وهو يستخدم في الطور الساكن لأعمدة أجهزة الكروماتوغرافيا وكذلك تصنيع الزجاج والسيراميك المتقدم، ألياف رقيقة ومساحيق كثيفة، انتاج المواد النانوية ، التطبيقات الطبية والبيئية والحيوية، الالكترونيات والضوئيات، وأيضا تشكيل ألياف الزجاجية البصرية [4] وأيضا على المستوى الصناعي والزراعي.

2.2. تقنية البلمرة الضوئية

1.2.2. تعريف

تعتمد على جزيئات ضخمة ناتجة عن ارتباط عدد كبير من الوحدات الصغيرة تعرف باسم المونومرات (Monomers)، والتي تتصل فيما بينها بروابط تساهمية لتشكل سلاسل طويلة [5]. أما الوحدة البنائية (Structural Unit)، فهي الجزء المتكرر في السلسلة البوليمرية. ويُطلق على عملية تكوين البوليمر اسم البلمرة (Polymerization)، وهي تفاعل كيميائي ترتبط فيه المونومرات بروابط تساهمية لتكوين جزيء كبير يُعرف بالبوليمر [6].

تتعدد الطرق التي يمكن من خلالها تشكيل البوليمرات وغالباً ما تعتمد هذه الطرق على مبدأين أساسيين بلمرة الإضافة وبلمرة التكاثف، كما هو موضح في الشكل .(2-2)



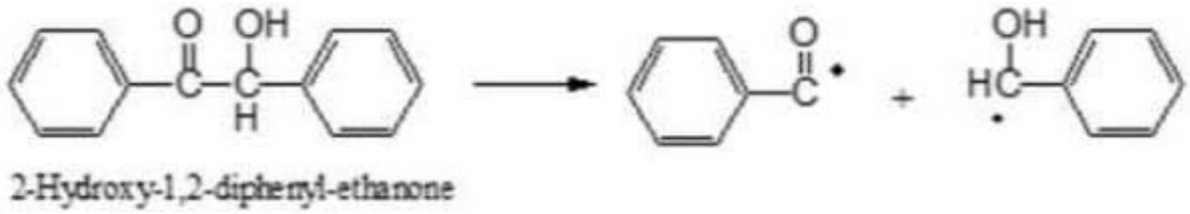
الشكل (2-2) أنواع عملية البلمرة

2.2.2. البلمرة الضوئية :(Photopolymerization)

تعد البلمرة الضوئية عملية يتم فيها اتحاد وحدات المونومير لتشكيل سلاسل بوليمرية، ويُحفز هذا التفاعل عن طريق امتصاص الضوء المرئي أو الأشعة فوق البنفسجية. يبدأ التفاعل عندما يمتص البادئ الضوء، مما يؤدي إلى تكوين جذور حرة تُطلق سلسلة تفاعلات البلمرة [6]. وتختلف هذه الطريقة عن البلمرة الحرارية في مرحلة البدء فقط، حيث أن الجذور الحرة في البلمرة الحرارية تنتج بفعل الحرارة، بينما في البلمرة الضوئية تنتج بفعل الضوء. أما باقي مراحل التفاعل فهي متطابقة في الطريقتين.

3.2.2. آلية البلمرة الضوئية

تعرف آلية البلمرة الضوئية بأنها تفاعل يعتمد على تكوين الجذور الحرة، حيث يتم تحفيز التفاعل ابتدائيا بواسطة الضوء. يستخدم هذا التفاعل بادئات خاصة تتكسر تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية مكونة جذورًا حرة تبدأ عملية البلمرة. يحدث ذلك من خلال امتصاص الفوتونات، ما يؤدي إلى توليد أنواع تفاعلية تعمل على تحويل المونوميرات إلى بوليمرات. يُطلق على هذه العملية التفكك الضوئي وتنتج عنها جذور حرة كما هو موضح في الشكل (2-3)، ومن الأمثلة على المركبات القادرة على ذلك مركبات الكربونيل [5].



2-Hydroxy-1,2-diphenyl-ethanone

الشكل (2-3): يمثل تشكل الجذور الحرة

4.2.2. تطبيقات البلمرة الضوئية

المستخدم تقنيات البلمرة الضوئية في العديد من العمالات الحيوية والصناعية، ومن أبرز هذه التطبيقات:

مجال الطباعة والتجفيف:

- تستخدم في طلاء الأسطح المتنوعة تشمل الحلب، البلاسيك، المعدة، العرق، الرياج والجلد. الشكل تستخدم لتحقيق أخبار الطباعة المطبقة على عدد كبير من المواد المختلفة
- الدخل في تقنية الطباعة الحجرية الصوتية، والتي تعد من الأساسيات في تضيع الدوائر الالكترونية الدقيقة

الشكل (2-4): مواد مطلية بتقنية البلمرة الضوئية

المجال الطبي:

- تستخدم في التصليب الضوئي المواد مثل أسمنت الأستان

الشكل (2-5): بلمرة إسمنت الأسنان

- استخدم في تضيع عدسات العيون، مثل العدسات اللاصقة.

الشكل (2-6): العدسات اللاصقة

3. تشخيص العينات بتقنية إنعراج الأشعة السينية (DRX)

بما أن موضوع الدراسة يهتم بالخصائص البنيوية، ونظرا لعدم توفر تقنيات أخرى، فقد تم تشخيص العينات المحضرة باستخدام إنعراج الأشعة السينية (XRD) فقط [7].

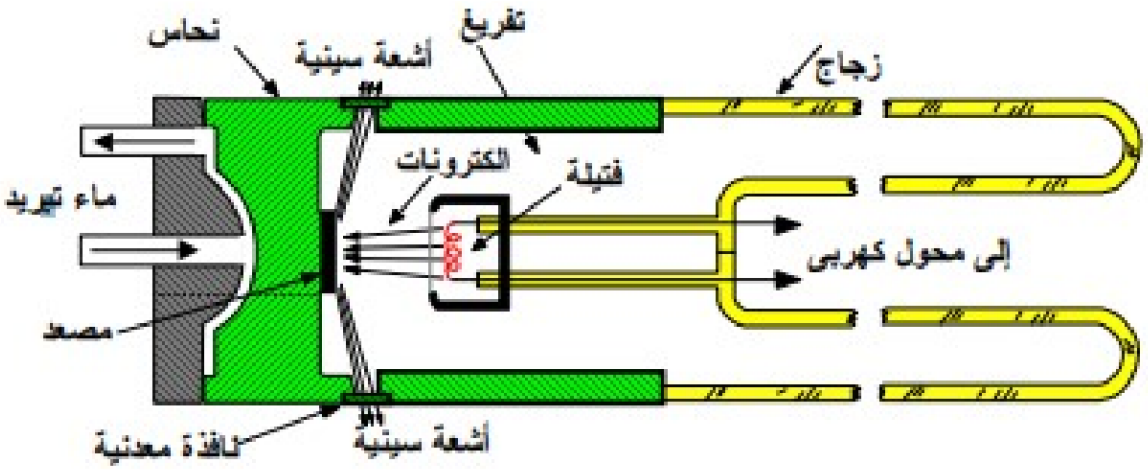
1.3 إنتاج الأشعة السينية

تنتج الأشعة السينية من خلال تسريع الإلكترونات إلى سرعات عالية جداً، ثم توجيهها للاصطدام بهدف معدني صلب داخل أنبوبة مفرغة من الهواء. يُطلق على هذا الهدف اسم "الأنود" أو "المصعد"، ويكون مصنوعا من مواد مثل النحاس أو الكوبالت أو الموليبدينوم لقدرتها على تحمل درجات حرارة عالية. أما الإلكترونات، فتصدر من المهبط (الكاثود)، وهو قطب كهربائي سالب يحتوي على سلك مصنوع من التانغستين، ويُسخن بواسطة تيار كهربائي حتى يتوهج ويُطلق إلكترونات نتيجة للتسخين.

عند تسليط جهد كهربائي عال بين المهبط والمصعد تتسارع الإلكترونات المنبعثة وتتحرك عبر الفراغ داخل الأنبوبة باتجاه الهدف. وعندما تصطدم الإلكترونات بالهدف، تتباطأ فجأة وتفقد جزءًا من طاقتها، مما يؤدي إلى إنتاج الأشعة السينية بالإضافة إلى انطلاق كمية كبيرة من الحرارة.

تحدث أيضًا عملية أخرى تساهم في توليد الأشعة السينية، حيث تؤدي طاقة الإلكترونات العالية إلى إخراج إلكترونات من مداراتها داخل ذرات الهدف، فتملأ إلكترونات أخرى هذه الفراغات، وينتج عن هذا الانتقال إشعاع سيني إضافي.

تعتمد طاقة أو قدرة اختراق الأشعة السينية على قيمة الجهد الكهربائي المطبق بين المهبط والمصعد. فكلما زادت سرعة الإلكترونات بسبب ارتفاع الجهد، زادت قدرة الأشعة على الاختراق. ويمكن التحكم بمستوى الجهد باستخدام صندوق التحكم كما هو موضح في الشكل (2-7).



الشكل (2-7): رسم تخطيطي لانبوبة توليد الاشعة السينية [8]

2.3 مبدأ انعراج الاشعة السينية X:

تعتبر هذه الطريقة حديثة حيث تعتمد أساسا على تعريض العينة (متعددة البلورات إلى اشعة سينية احادية. الطول الموجي)، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية البلورية وبشدات مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس العائلة تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف

قسم الحيود للاشعة السينية تنتج من التداخلات البناءة لحزمة الاشعة السينية احادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية ، للمادة معينة يتم تسجيل شدة الاشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف 20 لشعاع يستند مبداء هذه الطريقة بقانون براغ.

3.3 قانون براغ للحيود

تمكن براغ من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطة معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها، وفي هذا النموذج افترض براغ ان المستويات

المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن ان تعكس الأشعة السينية ويبين الشكل التالي الطريقة التي استنتج بها براغ قانونه

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

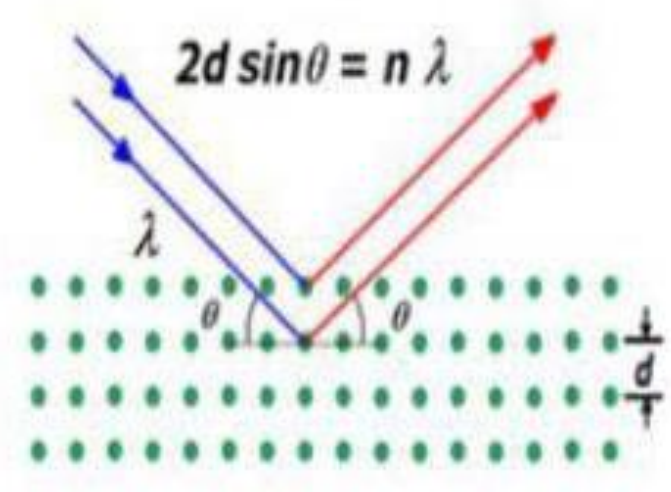
حيث:

- θ: زاوية سقوط الأشعة (الانعراج)
- λ: الطول الموجي للأشعة
- n: رتبة الانعراج
- d_{hkl}: المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl)

$$2d\sin i = n \qquad (2-2)$$

يشترط أن يكون الطول الموجي 2 لحدوث انعكاسات براغ ويعيد تطبيق معادلة براغ في إيجاد أبعاد خلية الوحدة للشبكة البلورية. وانعكاس براغ يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي في المعادلة المستخدم للحصول على انعكاس للمستوي له احداثيات (hkl) اصغر أو مساوية لضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين كما هو موضح في الشكل (2-8)، ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البينية البلورية أي ان براغ للانعكاس هو:

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \qquad (3-2)$$



الشكل (2-8): إنعراج الأشعة السينية في المستويات الذرية [9]

بالنسبة للعينات المدروسة فقد تم إستخدام جهاز الانعراج من نوع (PROTO Benchtop) المتواجد في جامعة الوادي كما هو موضح في الشكل (2-9).

الشكل (2-9): صورة لجهاز انعراج الاشعة السينية المستعمل في دراسة العينات

الخاتمة

تطرقنا في هذا الفصل إلى بعض طرق تحضير المركب $Bi-2212$ و أساسا طريقة محلول –هلام و طريقة البلمرة الضوئية وكذلك تعرفنا على التقنية الأساسية التي استعملت في تشخيص العينات المحضرة لهذا المركب وكذلك تعرفنا على التقنيات التي استعملت في تشخيص هذه العينات من تقنية انعراج الأشعة السينية.

مراجع الفصل الثاني

❖ المراجع بالعربية

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

[5] د. محمد النويهي أ.د. سالم ذياب كيمياء البوليمرات العضوية "عرض تقديمي ، جامعة الملك سعود المملكة العربية السعودية.

[7] علاء النعيمي وآخرون الفيزياء التطبيقية الحديثة "، دار الجيل للطبع والنشر والتوزيع.

[8] البحث الخامس" الأشعة السينية ، X-rays Theجامعة الاندلس للعلوم الطبية، سوريا.

❖ 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.

[3] Y. A. Mohamad, "Synthesis and spectroscopic characterization of GGG nanocrystals, doped with neodymium and chromium for high power solid state lasers", Doctoral thesis, Higher Institute for Applied Science and Technology, Damascus, Syria (2016).

[4] https://arabian-chemistry.com/sol-gel-process/.2014

[6] Bayou, Samir. E'tude physico-chimique de formulations dentaires chargées. Diss. 2013.

[9] F.Hatert, "compléments de crystallographie". Univ de liege (2013).

الفصل الثالث:

العمل التجريبي ومناقشة النتائج

3. مقدمة

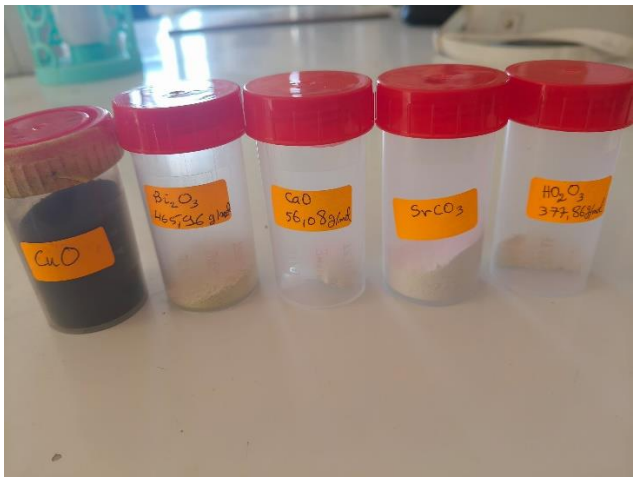
يتضمن هذا الفصل شرحا للخطوات التي تم اتباعها لتحضير العينات للمركب $Bi_2Sr_{2-x}Ho_xCaCu_2O_{8-\delta}$ هدف الدراسة بطريقتي محلول–هلام وبالتحديد طريقة بيتشيني المعدلة و البلمرة الضوئية حيث ت تشخيصها ودراسة فعل التطعيم بعنصر الهولميوم بواسطة تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) والتي تلتها عملية تحسين الأطياف المتحصل عليها بإستعمال برنامج Jana 2020 [1]. ليتم في الاخير عرض ومناقشة النتائج.

4. العمل التجريبي:

1.2. طريقة محلول–هلام

1.1.2. تحضير المواد الأولية

الصيغة الكيميائية للعينات المدروسة للمركب هي $Bi_2Sr_{2-x}Ho_xCaCu_2O_{8-\delta}$ أي أن التطعيم بعنصر الهولميوم (Ho) كان في مواضع السترونسيوم (Sr) والمعروف بالطور Bi–2212 والذي تم تحضيره في البداية بطريقة محلول–هلام انطلاقا من المواد الأولية المتمثلة في أكاسيد وكربونات العناصر الكيميائية المكونة للمركب وهي على الترتيب: $Bi_2O_3, SrCo_3, CaO, CuO, Ho_2O_3$



الشكل (3–1) المواد الأولية المكونة للخليط

تم وزن كتل الأكاسيد بميزان حساس من النوع OHAUS بدقة (10^{-4} g) كما موضح في الشكل (3–1) حيث تأخذ النسبة x القيم: (0, 0.05, 0.1, 0.15) في مواضع السترونتيوم (Sr).

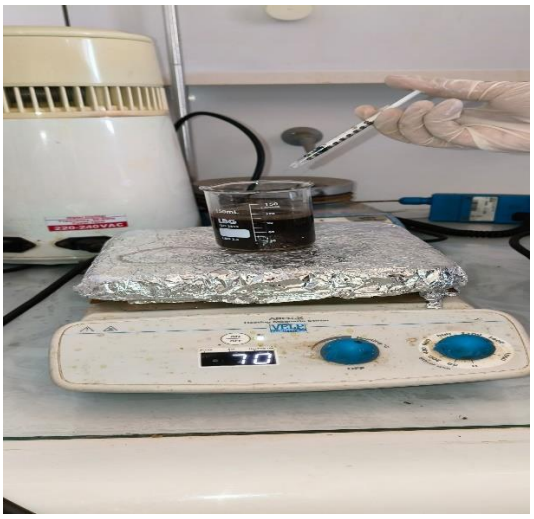
الشكل (3–2): ميزان حساس من نوع OHAUS

الجدول (3–1) ترميز العينات المحضرة بطريقة محلول–هلام

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	نسبة التطعيم x بالهوليوم
SH00	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	0
SH05	$Bi_2Sr_{1.95}Ho_{0.05}CaCu_2O_8$	0.05
SH10	$Bi_2Sr_{1.9}Ho_{0.1}CaCu_2O_8$	0.1
SH15	$Bi_2Sr_{1.85}Ho_{0.15}CaCu_2O_8$	0.15

2.1.3. مرحلة الانحلال

بعد عملية وزن الكتل لكل عينة يتم إذابة الخليط في 90mL من الماء مضاعف التقطير داخل بيشر بواسطة جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة 70 درجة مئوية، وأثناء الرج يتم إضافة قطرات من حمض النتريك HNO_3 لكي لا تتسرب نترات البزموث وأيضا للمساعدة في إذابة الأكاسيد التي لا تنحل في الماء. يترك المحلول تحت الرج لمدة 3h تقريبا إلى أن نتحصل على محلول متجانس (الشكل 3-3).



الشكل (3-3) محلول الناتج بعد الانحلال

3.1.2 مرحلة التهليم والاحتراق

بعد مرحلة الإنحلال يضاف للمحلول كمية من حمض الليمون بنسبة $n_{AC} / n_C =$ 1.5 حيث n_{AC} و n_C هي الكميات المولية المناسبة لحمض الستريك والمركب على التوالي وحجم صغير من محلول الايثيلين غلايكول (EG) (الشكل 3-3). يتم بعد ذلك رفع درجة الحرارة بمعدل 10 C/min حتى الوصول إلى 120°C، ويترك المزيج تحت الرج إلى أن يتبخر الماء ويتشكل الهلام ليتم حرقة بعد ذلك درجة حرارة 350°C لنحصل في آخر هذه المراحل على مسحوق ناعم (الشكل 4-3).

الشكل (3-4): مرحلة التهليم والاحتراق للمنتوج الأولي

4.1.2 مرحلة السحق

بعد عملية الاحتراق يتم طحن العينات يدويا في هاون من مادة الأغات كما هو مبين في الشكل (3-5)، لمدة زمنية قصيرة (5 دقائق) للحصول على مسحوق متجانس يتم خضعه لمعالجات حرارية متمثلة في الكلسنة والتلبيد.

الشكل (3-5) طحن الهلام المحترق في هاون من الأغات

5.1.2 مرحلة الكلسنة

وهي معالجة حرارية في درجات حرارية عالية نسبيا الهدف منها أساسا هو انتزاع العناصر الكيميائية العضوية، تختلف عدة مرات الكلسنة والمدة الزمنية باختلاف المادة المدروسة [2].

بالنسبة لعيناتنا فقد تم كلسنتها مرتين، بحيث تمت الكلسنة الأولى في درجة حرارة 700°C لمدة 8 h في فرن كهربائي حراري من نوع Naubertherm قابل للبرمجة كما يبين الشكل (3-6) للتحصل على مسحوق أسود اللون ليتم بعدها طحنه جيدا ثم تعريضه إلى التلبيد 1 في درجة حرارة 800°C لمدة 10 h في نفس الفرن ثم إعادة طحنه ثم تعريضه إلى التلبيد 2 في درجة حرارة 820°C لمدة 10 h ثم طحنه.

الشكل (3-6) وضع المساحيق في الفرن لعمليات الكلسنة

6.1.2 مرحلة التقريص

نقوم بوضع 1 g من المسحوق المكلسن في قالب خاص ويتم كبسه بضغط قدره 3.5 tonnes/cm لمدة 5 min بإستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي من نوع Specac، يطبق الضغط فيه بإستعمال ذراع يدوي للوصول الى الضغط المطلوب، حيث يتم تطبيق قوة ضغط من اتجاه واحد من الأسفل، يتشكل في الاخير قرص قطره 13 mm كما في شكل (3-7).

الشكل (3-7) العينات بعد عملية التقريص

7.1.2 مرحلة التلبيد

هي أيضا معالجة حرارية ولكن عند درجات حرارة أعلى حيث تكون قريبة من درجة إنصهار المادة المحضرة، ومن آثارها تعمل على تحفيز انتشار الذرات ليتكون الطور المستهدف، ولهذا الغرض يتم وضع الأقراص داخل الفرن عند درجة حرارة 820°C لمدة 10h (الشكل 3-8). للإشارة، درجة الحرارة المستعملة هي أقل من المستعملة عادة في الأعمال السابقة. فنتحصل على العينات النهائية.

الشكل (3-8) العينات في عملية التلبيد

2.3 طريقة البلمرة الضوئية

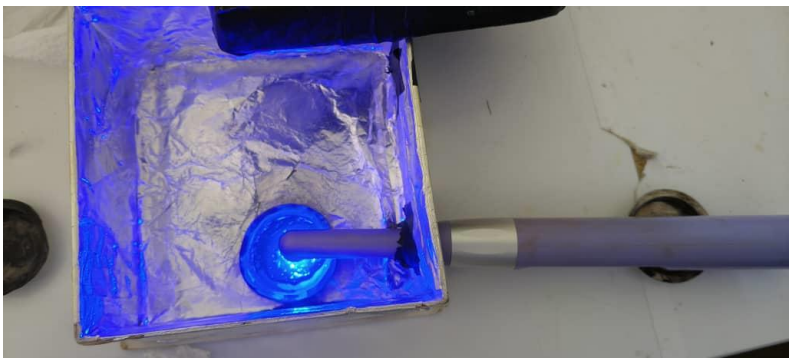
1.2.3 تحضير محلول البلمرة الضوئية

تعتمد هذه الطريقة على مرحلة أولى وهي تحضير محلول البلمرة باستعمال المحفز EGDMA. نقوم بمزج كل من محلول EGDMA بنسبة 98% من كتلة المحلول الاجمالية إضافة إلى نسبة متساوية قدرها 1% من محلول DMAEMA ومسحوق CQ. يتم وضع محلول البلمرة على جهاز الرج المغناطيسي بسرعة دوران 400 tr/min في درجة حرارة الغرفة لمدة 30 min مع الحرص على تحضيره دون أن يصل إليه الضوء الخارجي.

الجدول (3-2) ترميز العينات المحضرة بطريقة البلمرة الضوئية

الرمز	الصيغة الكيميائية للعينة	نسبة التطعيم x بالهوليوم
PH00	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	0
PH05	$Bi_2Sr_{1.95}Ho_{0.05}CaCu_2O_8$	0.05
PH10	$Bi_2Sr_{1.9}Ho_{0.1}CaCu_2O_8$	0.1
PH15	$Bi_2Sr_{1.85}Ho_{0.15}CaCu_2O_8$	0.15

بعد عملية وزن كتل المكونات الأولية لكل عينة وخلطها يتم إذابة المسحوق مع محلول البلمرة بنسبة كتلية قدرها 50% لكل منهما. وبعد اكتمال التجانس الكلي للخليط يتم وضع الخليط المتجانس تدريجيا في وعاء خزفي وتعريضه لضوء أزرق طول موجته 450 nm – 495 nm (ضوء أزرق) كما يبينة الشكل (3-9) لمدة دقيقة تقريبا لكل طبقة رقيقة من أجل الحصول على خليط متماسك وصلب (بوليمر) كما هو موضح في الشكل (3-10).



الشكل (3-9) البلمرة الضوئية للعينات

الشكل (3-10) شكل البوليمر المتحصل عليه

2.2.3 الكلسنة

بالنسبة لعيناتنا فقد تم كلسنتها مرتين، بحيث تمت الكلسنة الأولى في درجة حرارة 700°C لمدة 8 ساعات في نفس الفرن الكهربائي السابق كما يبين الشكل (3-11)، لنتحصل على مسحوق رمادي اللون والذي يتم تعريضه إلى كلسنة ثانية في درجة حرارة 800°C لمدة 10 ساعات في نفس الفرن، ليتم بعدها طحنه جيدا وتشكيله على هيئة أقراص ذات قطر 13mm بوزن تقريبي 1g [3].

الشكل (3-11) وضع العينة في الفرن من أجل عملية الكلسنة

3.2.3 تقريص المساحيق

تمت عملية تقريص العينات انطلاقا من المساحيق التي تمت كلسنتها باستعمال نفس آلة الضغط الهيدروستاتيكي من نوع Specac كما في شكل (3-12) تحت ضغط قدره 3,5 Tonnes/cm^2 [4]، فنحصل في الأخير على أقراص مماثلة للموجودة على الشكل (3-13).

الشكل (3-12) آلة التقريص المستعملة

الشكل (3-13) العينات النهائية

4.2.3 التلبيد

هي مرحلة جد مهمة وضرورية في حالة المركبات فائقة الناقلية لأنها عبارة عن معالجة حرارية عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة انصهار المركب النهائي تعمل على التقليل من الفجوات بين الحبيبات بزيادة حجمها خلالها، بحيث يتم وضع العينة عموما في الفرن لمدة تتراوح بين 10 إلى 72 ساعة [5] .

بالنسبة لهذه العينات فقد تم تلبيدها في الفرن الكهربائي عند درجة حرارة 820 لمدة 10 ساعات فقط كما هو موضح في الشكل (3-14)، وبعد هذه المرحلة تم الحصول على العينة النهائية.

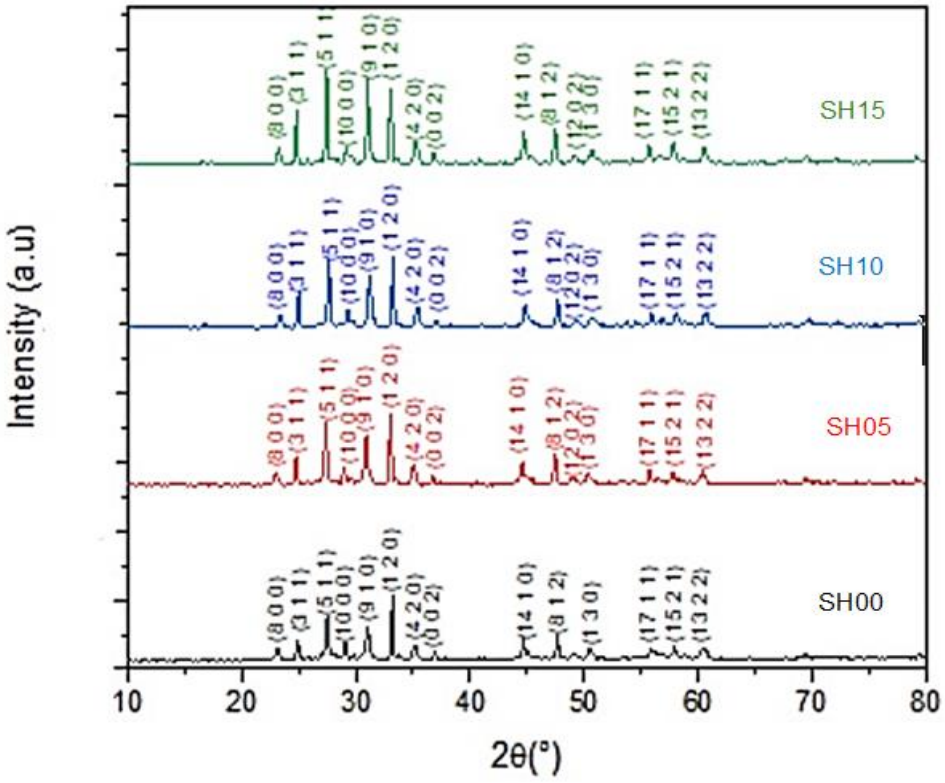
الشكل (3-14): الأقراص في الفرن في عملية التلبيد

الشكل (3-15): العينة النهائية

4 تحليل ومناقشة النتائج

1.4. نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD)

تم استخدام تقنية إنعراج الأشعة السينية من اجل تحديد الأطوار التي تتواجد في العينات النهائية والذي سيمكننا من تحديد بنية وثوابت الشبكة البلورية وابراز تأثير التطعيم بالهولميوم وطريقة التحضير على الخواص البنيوية [4]. يتم تحديد الأطوار المتواجدة في كل عينة بإستخدام برنامج High score plus [6]. أم عملية التحسين فقد تم استعمال برنامج (Jana2020) [1]. فتحصلنا على أطياف الإنعراج النهائية المبينة في الشكلين (3-16) و(3-17) لكلا الطريقتين المستعملتين للتخضير.

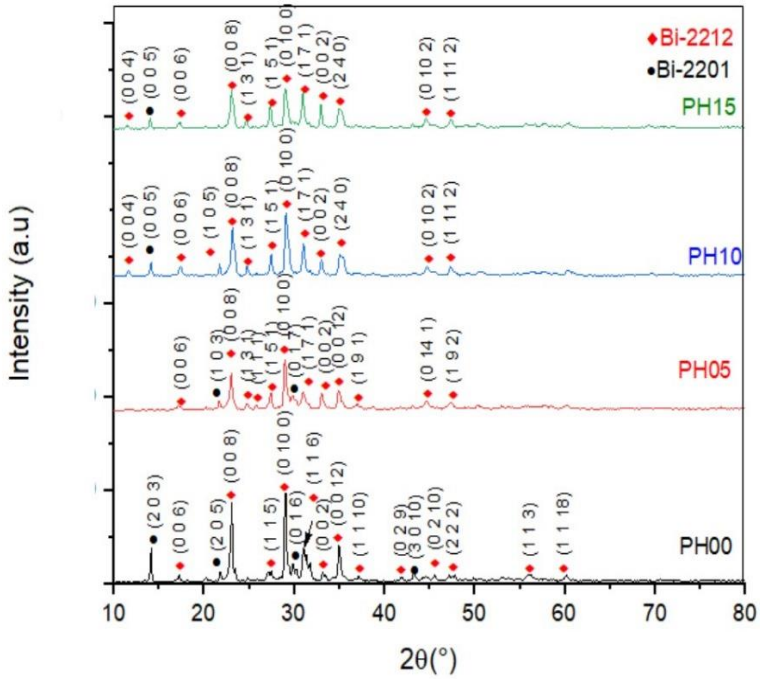


الشكل (3-16) أطياف إنعراج الأشعة السينية للعينات النهائية – طريقة محلول-هلام

بينت نتائج حيود الأشعة السينية للعينات SH00، SH05، SH10، SH15 الموضحة في الشكل (3-16) ان الطور ذو البنية المعينية القائمة Bi-2212 هو الطور الغالب بنسبة كبيرة جدا تفوق % 99 .

- عند مقارنة اطياف الانعراج للعينات من الشكل (3-16) يتبين بعض الاختلافات حيث يظهر الفرق في شدة القمم المميزة للطور والتي تزداد بزيادة نسبة التطعيم. ايضا هناك إختلاف في مواضع الزاوية 2θ أين نسجل ازاحة للقمم نحو الزوايا الكبيرة بزيادة مقدار التطعيم x وهذا راجع عموما الى تغيرات في ثوابت الشبكة البلورية [7].

يبن الشكل (3-17) أدناه أطياف انعراج الاشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة البلمرة الضوئية.



الشكل (3-17) أطياف الإنعراج للأشعة السينية للعينات النهائية – طريقة البلمرة الضوئية

- بينت نتائج الأشعة السينية للعينات PH00، PH05، PH10، PH15 أن الطور ذو البنية المعينية القائمة Bi-2212 هو الطور الغالب، مع تواجد طفيف للطور الشائب Bi-2201 والذي تتناقص نسبة تواجده بزيادة نسبة التطعيم بالهولميوم [8].
- عند مقارنة اطياف الانعراج للعينات من الشكل يتبين اختلافات من ناحية الشدة للقمم المميزة للطورين Bi-2212 و Bi-2201 حيث عند زيادة نسبة التطعيم تطهر وتختفي بعض القمم لكلا الطورين.

2.5 نتائج التحسين

إن الهدف من تحسين النتائج هو الحصول على قيم دقيقة وقريبة بقدر الإمكان لثوابت الشبكة البلورية الحقيقية للمركبات المحضرة، وبما أن هذه المركبات تحتوي على تموج في بنيتها البلورية تم إستعمال برنامج Jana2020 [1] الفعال مع المركبات التي تمتلك هذه الخاصية. يعتمد على إدخال القيم الخاصة لطيف الإنعراج القريب من طيف العينة التجريبي،

ويتم هذا التحديد بإستخدام المقارنة بين الطيف التجريبي والأطياف الخاصة بالأطوار الموجودة بقاعدة البيانات في برنامج High score plus [6]، مع إدخال القيم الخاصة للطور الشائب وقد تم التحصل على نتائج ثوابت الشبكة المحسنة لكلا الطورين مع تحديد مركبات شعاع التموج (q).

تتوقف جودة التحسين على قيمة معامل جودة التحسين (GOF) والذي يحسب إنطلاقا من العلاقة (3−1) أدناه [9].

$$GOF = \frac{R_{wP}}{R_p} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (1-3)$$

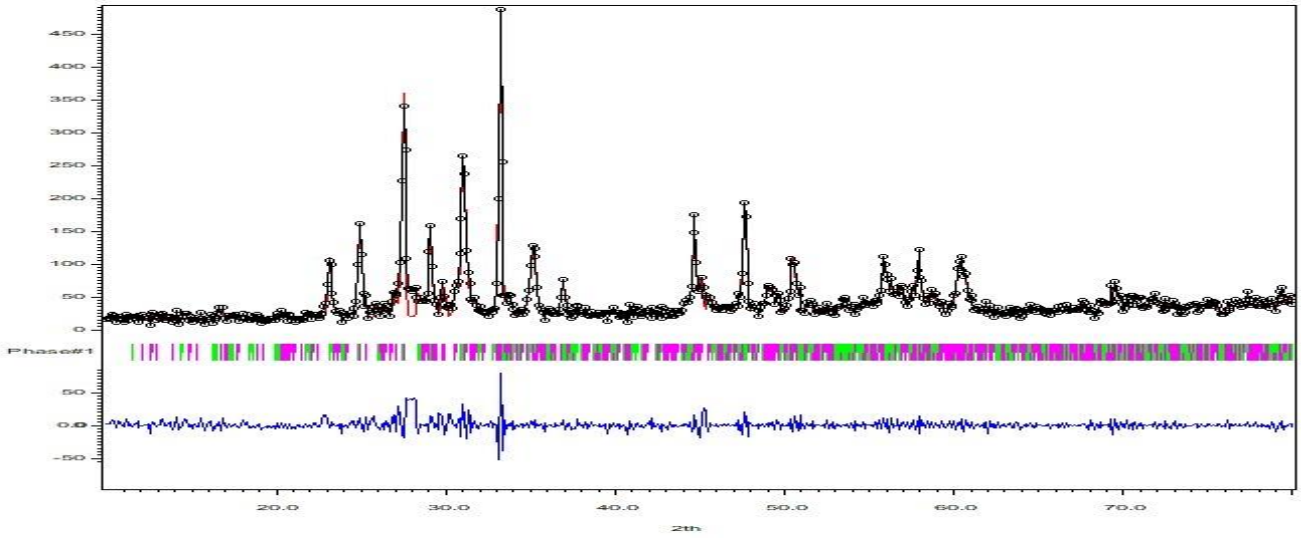
حيث:

- R_{wP}: عامل موثقية الشكل الجانبي الموزون.
- R_p: عامل موثقية الشكل الجانبي.

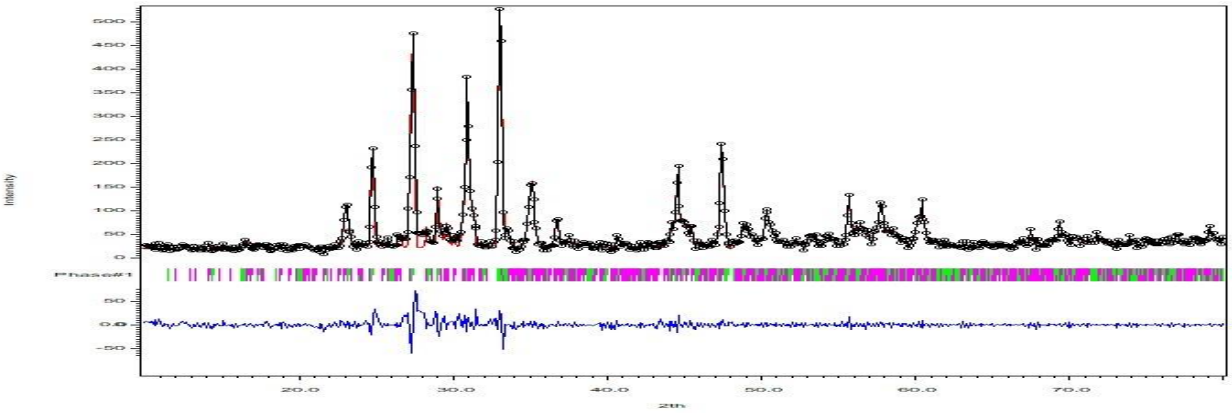
يجدر الإشارة إلى أنه كلما كانت قيمة المعامل GOF قريبة من 1 كان التحسين جيدا [4].

❖ نتائج التحسين لعينات طريقة محلول – هلام

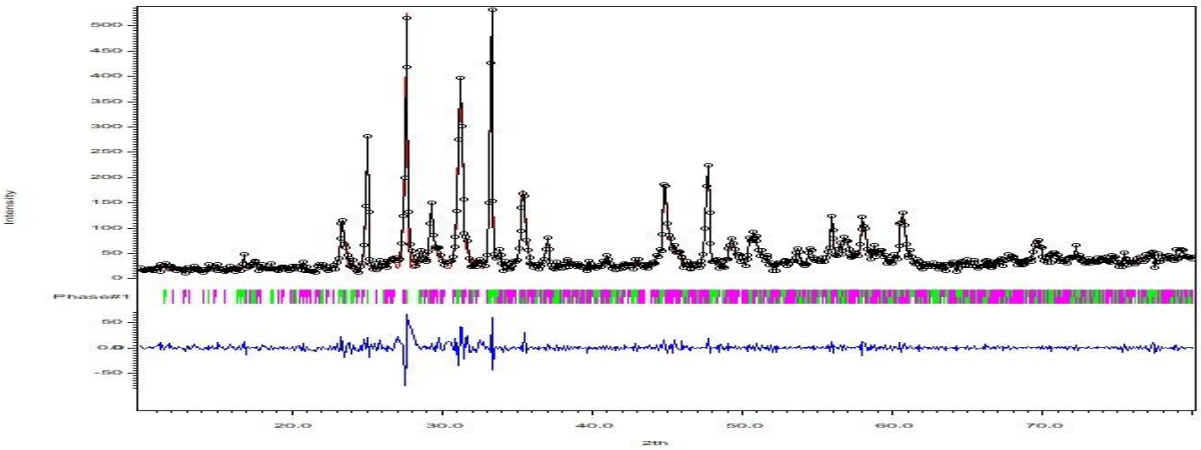
تبين الأشكال من (3−18) إلى (3−21) نتيجة تحسين نتائج انعراج الاشعة اليسنية للعينات المحصل عليها باستعمال طريقة بيتشيتي المعدلة. يليها مباشرة الأشكال من (3−22) إلى (3−25) التي تخص تحسين نتيجة الانعراج للعينات المحضرة بطريقة البلمرة الضوئية. ونلخص في الجدول (3−3) نيجة هذه التحسينات التي تتعلق بثوابت الشبكة وشعاع التموج



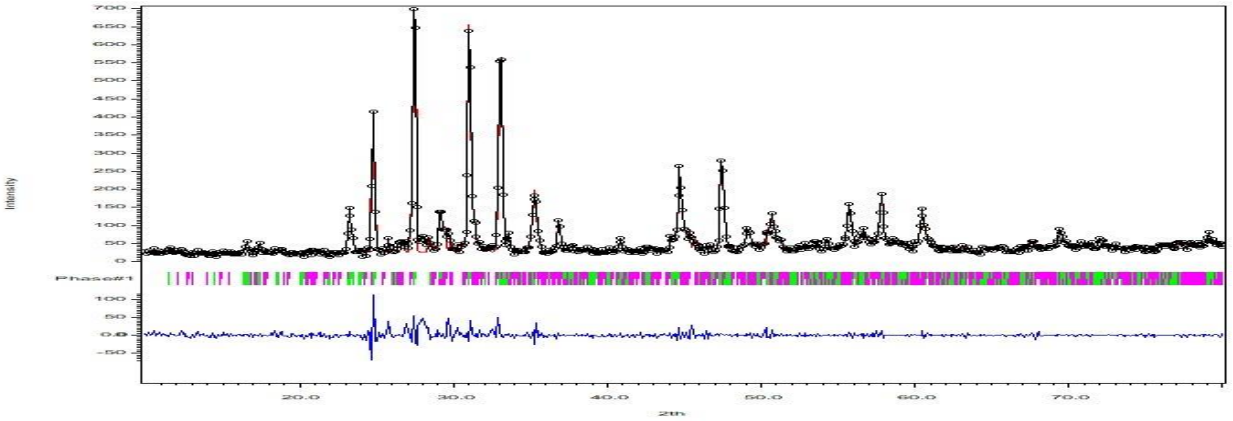
الشكل (3-18) مظهر تحسين العينة SH00



الشكل (3-19) مظهر تحسين العينة SH05

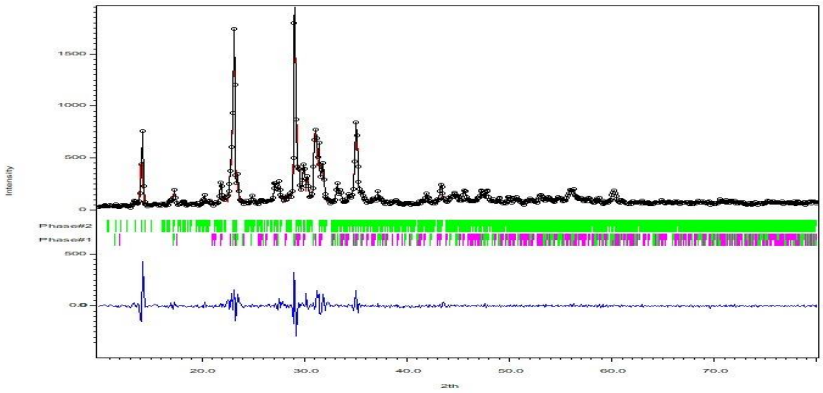


الشكل (3-20) مظهر تحسين العينة SH10

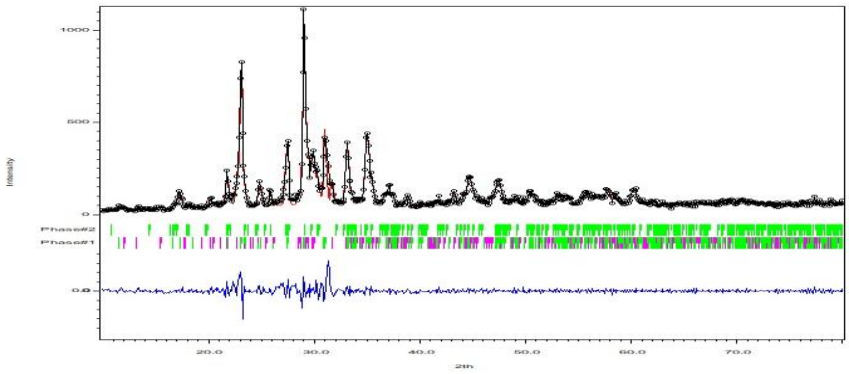


الشكل (3-21) مظهر تحسين العينة SH15

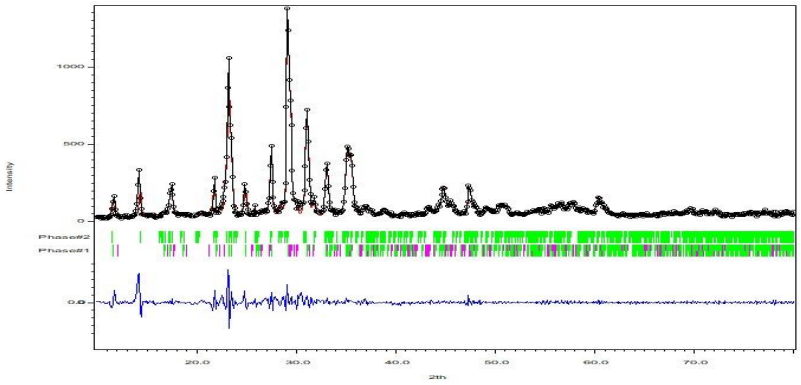
❖نتائج التحسين بطريقة البلمرة الضوئية



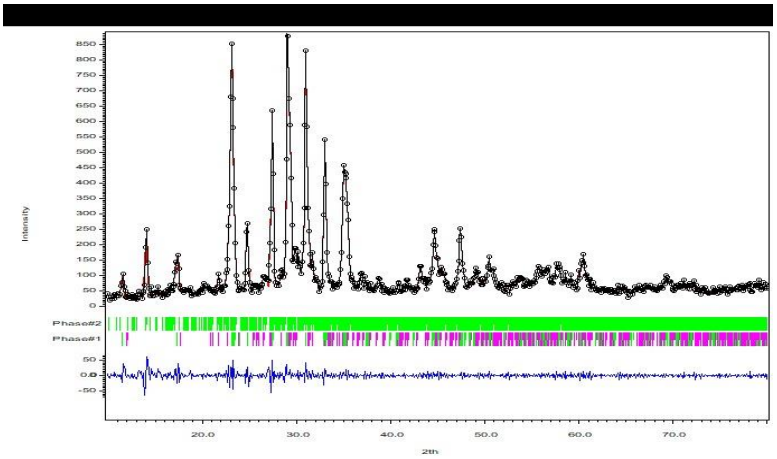
الشكل (3-22) مظهر تحسين العينة PH00



الشكل (3-23) مظهر تحسين العينة PH05



الشكل (3-24) مظهر تحسين العينة PH10

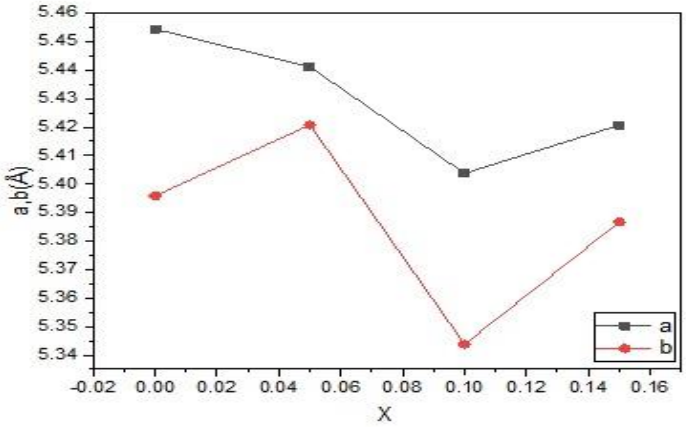


الشكل (3-25) مظهر تحسين العينة PH15

الجدول (3-3): ثوابت الشبكة المحسنة للعينات

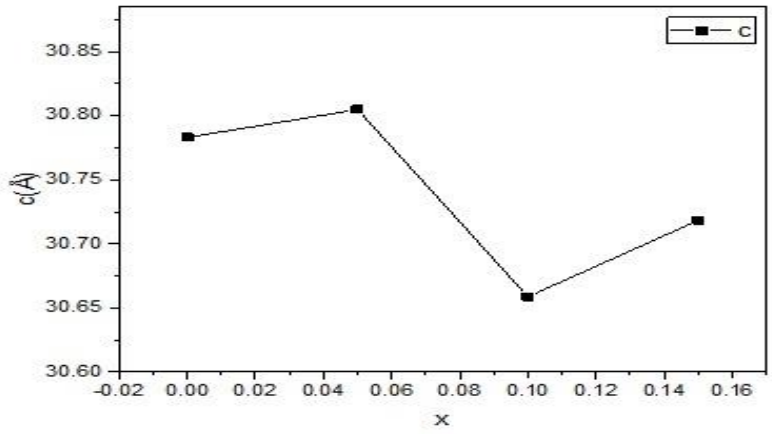
العينة	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	q	GOF	Rp	Rwp	الزمرة الفضائية
SH00	30.7408	5.4471	5.3756	900.1	$0.21(c^*)$	1.33	14.46	20.59	Pnnn
SH05	30.8610	5.4240	5.4227	907.7	$0.21(c^*)$	1.10	11.06	16.32	Pnnn
SH10	5.4038	5.3438	30.6588	885.3	$0.215314(a^*)$	1.15	12.53	17.1	Cccm
SH15	5.4207	5.3867	30.7184	897.0	$0.221136(a^*)$	1.21	11.45	16.65	Cccm
PH00	5.4776	5.3559	30.8328	904.6	$0.199407(a^*)$	1.61	9.87	14.67	Cccm
PH05	5.4169	30.8140	5.3830	898.5	$0.216360(a^*)$	1.35	9.88	13.95	Cccm
PH10	5.3740	30.6135	5.4248	892.5	$0.21(c^*)$	1.57	10.46	16.05	Cccm
PH15	5.4347	5.3999	30.7648	902.9	$0.211654(a^*)$	0.94	6.49	9.60	Cccm

باعتماد على نتائج الجدول أعلاه، نمثل في الاشكال الموالية أدناه تغيرات ثوابت الشبكة البلورية لعينات طريقة محلول – هلام و طريقة البلمرة الضوئية ومناقشة كل منها.



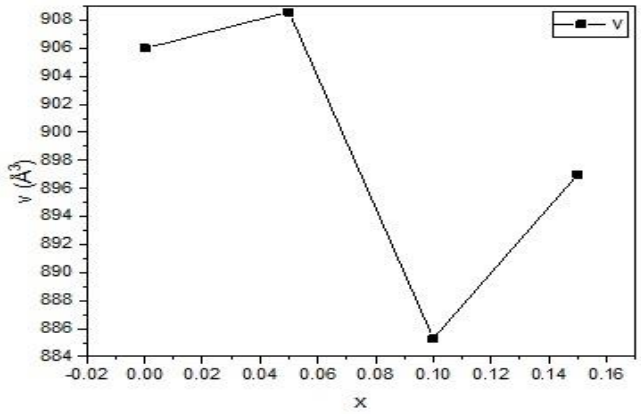
الشكل (3–26) منحنى تغير الثابتين a وb بدلالة نسبة التطعيم

نلاحظ من الشكل(3–26) أنه في المجال من x=0.00 إلى x=0.10 هناك تناقص في قيمة الثابت a وهذا راجع إلى أن نصف القطر الأيوني لـ Ho أقل من نصف القطر الأيوني لـ Sr (RHo < RSr). مع العلم أن الثابت a ويتحكم في طول الرابطة Cu–O والتي تتحكم بدورها في ابعاد المستوى القاعدي [10]. كما نلاحظ أيضا أن في هذا المجال من x= 0.00 الى x= 0.05 تزايد في قيمة الثابت b ويتناقص سريعا في المجال من x=0.05 الى x =0.10 وهذا يدل على تمدد وانكماش للخلية الاساسية، أما في المجال من x=0.10 الى x=0.15 تزايد سريع في قيمتي الثابت a وb مما يفسر عودة الخلية الى شكلها الاساسي (تمدد) الذي يمكن أن يعود الى أن أغلب ذرات الـ Ho أخذت مواضع الاضافة.



الشكل (3-27) تغير الثابت c بدلالة نسبة التطعيم

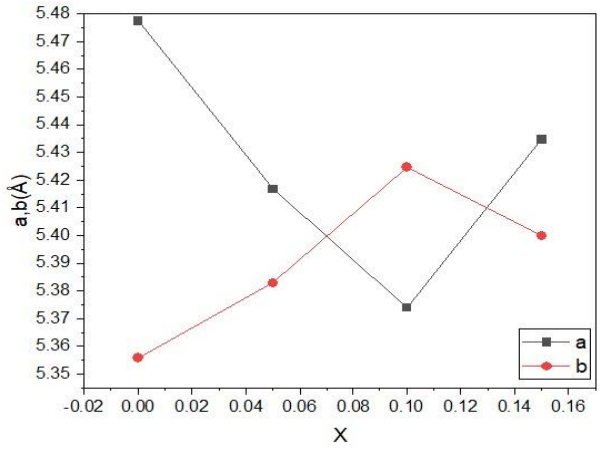
نلاحظ من الشكل (3-27) انه في المجال من من X =0,00 إلى X =0,05 زيادة تدريجية في قيمة الثابت c، وفي المجال من x= 0.05 إلى x=0.10 تناقص سريع في قيمة الثابت c فيرجع غالبا إلى نصف القطر الأيوني للهولميوم الذي هو أقل من نصف القطر الأيوني للسرونتيوم، والذي ينتج عنه انكماشا في الخلية الأساسية. أما في المجال من x=0.10 إلى X= 0.15 يعود للزيادة كما في المجال الأول.



الشكل (3-28) منحنى تغيرات حجم الخلية الأساسية V بدلالة نسبة التطعيم

نلاحظ من الشكل (3-28) أنه في المجال من x=0.00 إلى x=0.05 زيادة تدريجية في حجم الخلية الأساسية ثم في المجال من x=0.05 إلى x=0.10 نلاحظ تناقص سريع في حجم الخلية الأساسية تليها تزايد سريع حتى المجال من x=0.10 إلى x=0.15 لحجم الخليةالأساسية وهذا يوافق التغيرات السابقة للثوابت *a*, *b* و *c*.

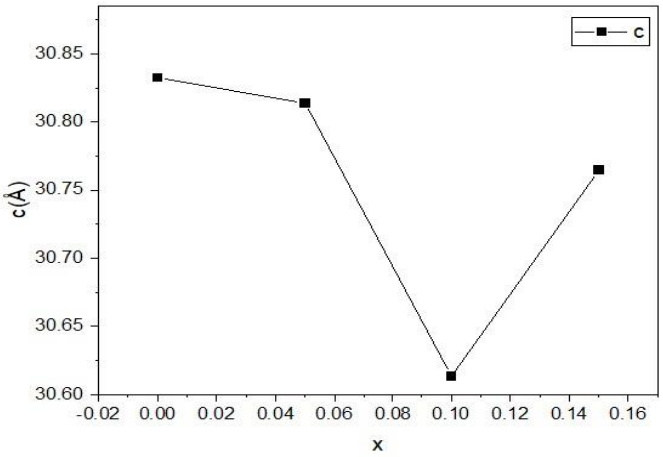
بالنسبة للعينات المحضرة بطريقة البلمرة الضوئية واعتمادا على الجدول (3-3) السابق فهي كما يلي:



الشكل (3-29) منحنى تغير الثابتي a وb بدلالة نسبة التطعيم

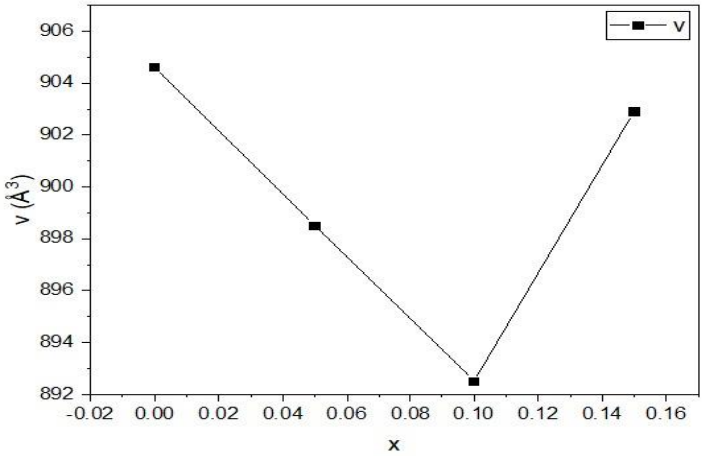
نلاحظ من الشكل (3-29) أنه في المجال من x=0.00 إلى X = 0.10 تناقص في قيمة الثابت *a*، يؤدي إلى إنكماش الخلية الأساسية وهذا راجع إلى أن Ho يأخذ موضع لان (RHo<RSr) [11]، وبالمقابل نسجل زيادة في قيمة الثابت *b*.

أما في المجال من x= 0.10 إلى x = 0.15 نلاحظ زيادة في قيمة الثابت *a*، ويقابله نقصان في قيمة الثابت *b* مما يؤدي إلى إنكماش للخلية الأساسية وهذا راجع إلى أن Ho يأخذ موضع Sr لأن (RHo<RSr) [11].



الشكل (3-30) منحنى تغير c بدلالة نسبة التطعيم

نلاحظ من الشكل (3-30) أنه في المجال من x =0,00 إلى x= 0,10 تناقص في قيمة الثابت c وهذا يمكن أن يكون بسبب احتلال الهولميوم لمكان السترنسيوم (الاختلاف في قيمة نصف القطر الأيوني للهوليوم والذي هو أقل من نصف القطر الأيوني للستروتنيوم). أما في المجال من x=0.10 إلى X= 0,15 نلاحظ تزايد في قيمة الثابتc، فيرجع غالبا إلى زيادة الأوكسجين والذي سيتموضع بين المستويات Bi-O.



الشكل (3-31): منحنى تغير حجم الخلية الأساسية بدلالة نسبة التطعيم

نلاحظ من الشكل(3−31) أن لحجم الخلية الأساسية نفس هيأة تغيرات الثابت c.

من جهة أخرى و لتقدير متوسط حجم البليرات (المكونة للحبيبات) للعينات انطلاقا من أطياف الانعراج، تم استعمال علاقة شيرر التالية [6]:

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

حيث:

- K: ثابت (استعملنا القيمة 0.9) .
- λ :طول وجة الأشعة السينية المستعملة
- β: عرض القمة عند نصف إرتفاعها ويرمز له أيضا بالرمز FWHM
- θ : زاوية براغ للإنعراج الموافقة للقمة

فتحصلنا على القيم الموجودة في الجدول (3−4) التالي:

الجدول (3−4) متوسط حجم الحبيبات لكل عينة

Sample	D(nm)
SH00	65.18
SH05	69.42
SH10	65.95
SH15	80.40
PH00	56.56
PH05	47.10
PH10	52.12
PH15	69.42

يلاحظ أن متوسط حجم البليرات يتراوح في طريقة محلول–هلام يتراوح بين 65.18mm و80.4 mm ، وفي طريقة البلمرة الضوئية يتراوح بين 47.1 mm و 69.42 mm وهي قيم يمكن من خلالها إعتبار أن بليرات العينات المحضرة تقديريا هي نانوية. الملاحظ أيضا أن القيم المتوسطة لحجم بليرات البلمرة الضوئية هي أقل من تلك المحصللاعليها من طريقة مجلول–هلام.

مقارنة بين طريقتي محلول حلام والبلمرة الصوتية:

- في طريقة محلول – هلام أن الطور Bi–2122 هو طور نقي بنسبة كبيرة أما في البلمرة الضوئية نسبته أقل مع وجود طور شائب Bi – 2201
- المدة المستغرقة في محلول هلام بطيئة نسبيا، تشمل عدة ساعات إلى عدة أيام، أما البلمرة الضوئية أسرع مما يعني اقتصادا أوفر للطاقة.
- يؤدي تطعيم الطور Bi – 2212 بالهولميوم تغيرات على مستوى ثوابت الشبكة حيث يمكن تفسير:

✓ انخفاض طفيف في حجم وحدة الخلية، ويعزى ذلك إلى نصف القطر الأيوني الأصغر.

✓ يؤدي الاختلاف في أنصاف الأقطار الأيونية إلى حدوث انخفاض في الثابتc، بسبب الحجم الأصغر للأيون Ho^{+3}

✓ تغير في نسبة الأكسجين المتموضع بين المستويات Bi–O.

✓ اختلاف في قيمة حجم البليرات في العينات المحضرة في طريقة محلول–هلام و طريقة البلمرة الضوئية.

الخاتمة

تمحورت الدراسة في هذا الفصل حول تحضير عينات من المركب $Bi_2Sr_{2-x}Ho_xCaCu_2O_8$ بنسب مختلفة 0, 0.5, 0.10, 0.15 مع تقديم شرح مفصل لمراحل وخطوات العمل التجريبي. تمت دراسة العينات التي تم تحضيرها بطريقتين مختلفتين بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD) والتي تبين من تحليل نتائجها أن الطور Bi-2212 سائد في جميع العينات المتحصل عليها بنقاوة عالية وحجم البليرات المحسوب كان نانويا.

بعد عملية التحسين باستعمال برنامج JANA 2020، اتضح أن للتطعيم أثر واضح على ثوابت البنية البلورية، دون المساس بالنظام البلوري الذي بقي في جميع العينات معيني قائم.

مراجع الفصل الثالث

❖ المراجع العربية

[3] ز. زين ب عوين، تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب Ca1-xGdx)0.9Sr0.1FeO2.5& بطريقة محلول هلام ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي ، 2021.

[4] خ عياطي ، ح خطرة ، ن فطحيزة ، "دراسة تأثير التطعيم بالغادولينيوم على الخواص البنيوية للمركب $Bi_{1.6-x}Gd_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ، فائق الناقلية مذكرة ماستر جامعة الوادي 2022.

❖ المراجع الأجنبية

[1] Petříček, Václav, Michal Dušek, and Lukáš Palatinus. "Crystallographic computing system JANA2006: general features." Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 229.5 (2014): 345-352.

[2] Benard, "MÉTALLURGIE GÉNÉRALE", Ed-Masson et Cie, P. 538 (1969).

[5] Pernechele, Matteo, et al. "Value of rapid mineralogical monitoring of copper ores." Minerals 11.10 (2021): 1142.

[6] Zhu, Xing, and Sunqi Feng. "J. Zhang, G. Lu, K. Chen, K. Wu, Z. Gan." Modern Phys. Lett. B 3 (1989): 707.

[7] Mimouni, Mourad, et al. "Synthesis and characterization of bulk Bi-2212 superconducting ceramic using photopolymerization reaction-based method." Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2022): 1-8.

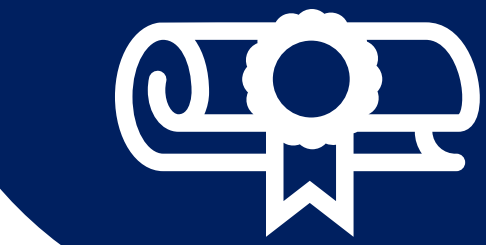
[8] Rodríguez-Carvajal, Juan. "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." Physica B: Condensed Matter 192.1-2 (1993): 55-69.

[9] Kocabaş, Kemal, et al. "The Effect of Zn Substitution of Ca in BiPbSrCaCuO Superconductors Sintered at 830° C." Journal of superconductivity and novel magnetism 22 (2009): 749-754.

[10] Boudjadja, Yazid, et al. "Structural and electrical properties of cerium doped Bi (Pb)-2212 phases." Physica B: Condensed Matter 443 (2014): 130-135.

[11] Speakman, Scott A. "Estimating crystallite size using XRD." MIT Center for Materials Science and Engineering 2.14 (2014): 03-08.

الخاتمة العامة



الخاتمة العامة

يندرج هذا العمل في تطعيم أطوار فائقة الناقلية وتحديدا الطور Bi-2212 المنتمي للنظام BSCCO ودراسة مدى تأثيره على الخواص البنيوية له. حيث تم خلال هذه الدراسة تقديم جزءا نظريا حول ظاهرة الناقلية الفائقة، ومن ثم التطرق إلى عرض وشرح مبسط لأهم الطرق التجريبية المستعملة لتحضير المركب المدروس مع التركيز على طريقة محلول – هلام وخاصة طريقة بيشيني المعدلة وأيضا طريقة البلمرة الضوئية.

في هذا العمل تمكنا من تحضير الطور Bi-2212 الذي ينتمي للنواقل الفائقة ذات درجة حرارة عالية تطعيمه بالهولميوم (HO) في مواضع السترونسيوم (Sr) بمقادير مختلفة من$x=0.15$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.00$ بطريقة محلول هلام والبلمرة الضوئية إنطلاقا من الأكاسيد CuO و Bi2O3 والكاربونات الأولية Ho_2O_3 ، CaCO3 ، SrCO3 ،ثم تشخيصه باستعمال طريقة إنعراج الأشعة السينية (DRX)

مواصلة لهذه الدراسة تم عرض شامل للنتائج التجريبية المتحصل عليها والتي أسفرت على مجموعة من الاستنتاجات منها:

- الطور Bi-2212 هو الطور السائد في جميع العينات التي تمت دراستها مع وجود الطور الشائب Bi-2201 بنسبة ضئيلة في البلمرة الضوئية.
- يعمل كل من تكرار التلبيد والزيادة في درجة الحرارة على تنقية العينات وتحسين البنية البلورية والحصول على عينات أفضل جودة.
- تم الحصول على عينات أحادية الطور بنجاح بطريقة تحضير محلول هلام كونها تقنية كيميائية رطبة تقلل من إمكانية تكوين أطوار أخرى.
- النظام البلوري معيني قائم في جميع الحالات.

- زيادة التطعيم تحفز على الزيادة في نسبة تواجد الطور Bi-2212 وانخفاض نسبة تواجد الطور Bi-2201 وانزياح القمم نحو الزوايا الكبيرة وهذا راجع لتغير ثوابت الشبكة البلورية. على الرغم من تكرار التلبيد لم يختفي الطور الشائب Bi-2201 وهذا راجع لصعوبة فصل الطورين Bi-2212 و Bi-2201 عن بعضهما في نفس العينة.
- مكنت طريقة بيتشيني من الحصول على عينات عالية النقاوة بحبيبات نانوية وفقا للقيم المحسوبة.
- تغير قيم ثوابت الشبكة a و b و c مع تغير نسبة التطعيم بسبب تغير في طول الرابطة (Cu-O) وكثافة الالكترونات في المستويات ونصف القطر الأيوني، تمدد وانكماش للخلية الاساسية ونسبة الاكسجين المتموضع بين مستويات Bi-O.

الآفاق المستقبلية: نأمل في الأبحاث العلمية الأخرى أن يتم:

- إتمام عملية تشخيص العينات المحضرة بطرق أخرى منها مطيافية تحت الحمراء (FTIR) المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، قياس الصلابة وتحديد درجات الحرارة الحرجة عن طريق بيان المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة، ومعرفة مدى تأثير التطعيم عليها.
- إجراء القياسات الكهربائية والمغناطيسية للعينات المحضرة للتحديد درجة الحرارة الحرجة TC
- توسيع نطاق التحضير إلى مساحيق أخرى فائقة الناقلية باستخدام طريقة البلمرة الضوئية.
- إجراء المعايرة الإيدومترية للعينات المحضرة لتحديد نسبة الأوكسيجين في العينات.

الملخص

تمحور عمل هذه المذكرة حول تحضير المركب فائق الناقلية Bi-2212 ودراسة أثر تطعيمة بالهولميوم بنسب قدرها x=0;0.05;0.1;0.15 في مواضع الستروتنيوم على الخواص البنيوية بطريقتي محلول – هلام وبالتحديد طريقة بتشيني المعدلة و طريقة البلمرة الضوئية. لتشخيص العينات تم الاعتماد على تقنية انعراج الأشعة السينية ثم تحسينها بواسطة برنامج JANA 2020. بينت النتائج المتحصل عليها الحصول على عينات ذات نقاوة عالية وتملك حجما محسوبا تقديريا نانويا للطور Bi-2212 و الغالب في الحالتين، ةتسجيل تواجد الطور Bi-2201 بنسبة ضئيلة في طريقة البلمرة الضوئية. من جهة ثانية تبين بعد عملية التحسين أن التطعيم بالهولميوم له أثر واضح على ثوابت الشبكة البلورية للعينات و أن متوسط حجم الحبيبات كان أقل في طريقة البلمرة الضوئية، وقد تبين أن النظام البلوري معيني قائم لكل العينات.

الكلمات المفتاحية: النواقل الفائقة، تطعيم بالهولميوم ، الطور Bi-2212، محلول–هلام، البلمرة ضوئية، انعراج الأشعة السينية.

Abstract

This work focuses on the preparation of the superconducting compound Bi-2212 and the study of the effect of holmium doping in Strotonium positions at ratios of x=0, 0.05, 0.1, and 0.15 on the structural properties using two methods wich is Sol-Gel specifically the modified Pechini method and the photopolymerization method. X-ray diffraction technique was used for characterization of obtained samples, followed by their refinement using the JANA 2020 program. The obtained results showed that obtained samples contain the predominant Bi-2212 phase in both cases with high quality and that the calculated crystallite size was nanometric. The presence of the 2201-Bi phase was recorded with a small percentage in the photopolymerization method. On the other hand, it was found that holmium doping had a clear effect on the crystal lattice parameters of the samples, and that the average crystallite size was lower in the case of the photopolymerization method. It was found that the orthorhombic system was unchanged for all samples.

Keywords: Superconductors, holmium doping, Bi-2212 phase, sol-gel, photopolymerization, X-ray diffraction.