



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر / الوادي  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم: الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

**ماستر أكاديمي**

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: خضير الشيماء- حميداتو وهيبة

الموضوع

دراسة البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$

من أجل  $x=0,0.1,0.2$

نوقشت يوم: 2020/09/13

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا.  
مناقشا.  
مؤطرا.

جامعة الوادي  
جامعة الوادي  
جامعة الوادي

أستاذ مساعد صنف أ  
أستاذ مساعد صنف أ  
أستاذ محاضر صنف أ

سوداني شيرين  
ميموني مراد  
محبوب محمد الصادق

الموسم الجامعي: 2020/2019

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحروية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# الإهداء

اهدي هذا العمل المتواضع:

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين.

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى بسملة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها لي دعما وسندا

"أمي الحبيبة"

إلى من علمني العطاء دون انتظار إلى من أحمل اسمه

بكل افتخار أرجو من الله ان يمد في عمره

"والدي العزيز"

إلى من تقاسمت الحياة معهم، إخوتي وأخواتي الأعزاء

أنار الله دربهم

إلى جميع أساتذتي وأيضا إلى كل الزملاء والأصدقاء

إلى كل الذين يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي

جميعا أهدي ثمرة جهدي إليهم

خضير الشيماء



# الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين، أما بعد:

أهدي ثمرة جهدي وإجتهادي إلى أعز ما أملك على الوجود، إلى من

ربتني وأنارت دربي، إلى من كان دعائها سر نجاحي، أغلى

إنسان في الوجود "أمي الحبيبه".

إلى من أحمل إسمك بكل إفتخار.. أرجو من الله أن يمد

في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول

إنتظار "أبي العزيز".

إلى جدتي أطال الله عمرها وحفظها.

إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها إخوتي:

محي الدين، عبدالرؤوف، سمير، خير الدين ، علي.

وأخواتي: إيمان، نور الهدى، بصائر.

وبنات أختي: آلاء، آية.

وخطيبي: عبد اللطيف.

إلى كل من علمني حرفا من أساتذتي الكرام.

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى من

سأفتقدهم وأتمنى أن يفتقدوني إلى رفيقات دربي في مشواري الجامعي

"نسرين، شيماء".

حميداتو وهيبية

## شكر و تقدير

وما توفيقى إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب

الحمد لله الذي مكننا من إتمام هذا العمل

فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه، فالحمد والشكر الأول

والأخير لله المولى القدير والموفق والمنير والمعين والبصير.

كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان والتقدير والوفاء إلى أستاذنا ومشرفنا الدكتور

"محبوب محمد الصادق" الذي أشرف على إعداد هذه المذكرة.

منذ كانت فكرة تداولنا بعض عناصرها بطريقة عابرة حتى اكتملت

على هيئتها الحالية.

وإلى الاستاذ "ميموني مراد" لقبوله مناقشة مذكرتنا.

وكذلك الاستاذة "سوداني شرين" لقبولها ترأس اللجنة.

كما نتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لنا يد العون في سبيل إتمام هذا العمل وخاصة في

شقه العملي في مقدمتهم الأستاذ "ريحية غاني".

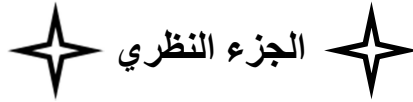
وأخيرا نتقدم بالشكر إلى كل أعضاء مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية

LEVRES على مساعدتهم.

حميداتو و خضير

## فهرس المحتويات

I	.....قائمة الأشكال
III	.....قائمة الجداول
IV	.....قائمة الرموز
2	.....مقدمة عامة
3	.....قائمة المراجع



### الفصل 01: لمحة عامة حول مركبات البيروفسكايت وتطبيقاتها

6	.....1-I- مقدمة
6	.....2-I- بنية البيروفسكايت
6	.....1-2-I- نبذة تاريخية
8	.....2-2-I- وصف البنية البلورية
9	.....3-2-I- أنواع بنية البيروفسكايت
10	.....4-2-I- شروط إستقرار بنية البيروفسكايت
10	.....1-4-2-I- معامل التحمل (Tolerance Factor)
12	.....2-4-2-I- فعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect)
14	.....3-4-2-I- تصنيف غلازر (Glazer)
14	.....5-2-I- الخصائص الفيزيائية والتطبيقات الممكنة للبيروفسكايت
16	.....6-2-I- المشتقات البيروفسكايتية
17	.....7-2-I- خاصية التحفيز للمواد البيروفسكايتية وتطبيقاتها في البيئة
17	.....1-7-2-I- المواد البيروفسكايتية وخاصية التحفيز
18	.....2-7-2-I- استغلال خاصية التحفيز لبعض المواد في تطبيقات البيئة
19	.....الخلاصة

20 ..... قائمة المراجع.

## الفصل 02: انعراج الأشعة السينية

23 ..... 1-II- مقدمة.

23 ..... 2-II- نبذة تاريخية.

23 ..... 3-II- الأشعة السينية.

24 ..... 1-3-II- طبيعتها.

25 ..... 2-3-II- مبدأ عملها.

25 ..... 4-II- أنواع إنبعاث الأشعة السينية من المادة.

25 ..... 1-4-II- الطيف المستمر.

26 ..... 2-4-II- الطيف المميز.

28 ..... 5-II- انعراج الأشعة السينية.

28 ..... 1-5-II- مفهوم الحيود (الانعراج) الأشعة السينية.

29 ..... 2-5-II- مفهوم المسحوق.

29 ..... 3-5-II- المستويات الشبكية.

30 ..... 4-5-II- لمحة بسيطة عن الشبكة البلورية.

31 ..... 5-5-II- قانون براغ (Bragg's Law).

33 ..... 6-5-II- جهاز الانعراج.

33 ..... 6-II- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية.

34 ..... 1-6-II- الانعراج من البلورات الأحادية.

34 ..... 1-1-6-II- طريقة لاوي.

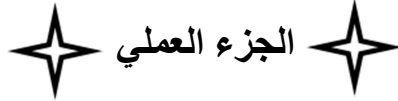
34 ..... 2-1-6-II- طريقة البلورة الدوارة.

35 ..... 3-1-6-II- طريقة الأفلام المتحركة.

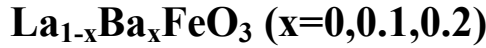
36 ..... 2-6-II- طريقة الانعراج من المساحيق.

36 ..... 1-2-6-II- آلية ديبياي-شيرر.

37	.....II-6-2- جهاز الانعراج الآلي
38	.....II-7- كاشف الأشعة السينية
38	.....II-7-1- الشاشة الفلورية
38	.....II-7-2- الأغشية الفوتوغرافية
38	.....II-7-3- العدادات
38	.....II-7-3-1- عداد جيجر
38	.....II-7-3-2- العداد التناسبي
38	.....II-7-3-3- عداد الوميض
39	.....الخلاصة
40	.....قائمة المراجع



### الفصل 03: تحضير و دراسة البنية البلورية للعينات



44	.....III-1- مقدمة
44	.....III-2- خصائص المواد والأدوات الأولية المستعملة في تحضير العينات
45	.....III-3- تحضير العينات
	.....III-4- دراسة عينات المركبات $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0,0.1,0.2$ ) بواسطة انعراج الأشعة السينية
47	.....III-4-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي
48	.....III-4-2- مخططات انعراج الأشعة السينية
50	.....III-4-3- معالجة البيانات
50	.....III-4-4- تحسين نتائج الانعراج بطريقة Rietveld
51	.....III-4-5- عملية تحسين المركبات $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0,0.1,0.2$ )
51	.....III-4-5-1- مركب $\text{LaFeO}_3$

---

52	.....La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> مركب 2-5-4-III
55	.....La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> مركب 3-5-4-III
59	.....La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (x=0,0.1, 0.2) وصف البنية البلورية للمركبات 5-III
61	.....الخلاصة
62	.....قائمة المراجع
64	.....خلاصة عامة
66	.....ملاحق
67	.....قائمة المراجع

## قائمة الأشكال

- 6 ..... العالم غوستاف روز. الشكل (1-I):
- 7 ..... العالم ليف أليكسيفيش فون بيروفسكي. الشكل (2-I):
- 7 ..... العالم ميغاو. الشكل (3-I):
- يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و  $X_2$  في خلية الوحدة  
7 ..... للبيروفسكايت. الشكل (4-I):
- 8 ..... رسم يوضح ثماني الوجوه  $BO_6$  في خلية البيروفسكايت. الشكل (5-I):
- 9 ..... بعض المعادن المميزة لـ A و B في بنية البيروفسكايت. الشكل (6-I):
- 10 ..... أبعاد خلية البيروفسكايت المكعبة  $ABO_3$ . الشكل (7-I):
- 12 ..... إنقسام الطبقة الإلكترونية  $3d$  للكاتيون B بتأثير يان-تيلر (J-T)..... الشكل (8-I):
- تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a) الإستطالة  
و (b) الانضغاط. الشكل (9-I):
- 13 ..... نوع الإهتزاز  $Q_2$  و  $Q_3$  لثماني الوجوه  $BO_6$ . الشكل (10-I):
- 14 ..... مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة. الشكل (11-I):
- 16 ..... مشتقات البنية البيروفسكايتية. الشكل (12-I):
- اشتقاق بني البرونمليريت  $ABO_{2.5}$  عن طريق إحداث شواغر  
أوكسجين في المتجه البلوري  $[110]_{cub}$  لبنية البيروفسكايت. الشكل (13-I):
- 17 ..... رسم تخطيطي للاحتراق حلقات الكيمائية الحاملة للأكسجين. الشكل (14-I):
- 19 ..... طيف الموجات الكهرومغناطيسية. الشكل (1-II):
- 24 ..... مخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية. الشكل (2-II):
- 25 ..... رسم تخطيطي يمثل إنطلاق الأشعة السينية عند انحراف الإلكترون  
المسرع عن مساره. الشكل (3-II):
- 26 ..... الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية. الشكل (4-II):
- 27 ..... طيف الأشعة السينية. الشكل (5-II):
- 28 ..... اتحاد الطور (تداخل بناء). الشكل (6-II):
- 29 ..... عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام). الشكل (7-II):
- 30 ..... رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية. الشكل (8-II):
- 31 ..... الأنواع الأربعة عشر للشبكات البلورية وفق برافية. الشكل (9-II):
- 32 ..... قانون براغ. الشكل (10-II):
- شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية  $d_{hkl}$   
المحسوبة. الشكل (11-II):
- 33 ..... رسم تمثيلي لجهاز الانعراج (T مصدر الأشعة، S العينة، C الكاشف،  
O المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف). الشكل (12-II):
- 33 ..... الترتيب التجريبي لانعراج الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوي. الشكل (13-II):
- 34 ..... رسم تخطيطي لتجربة البلورة الدوارة، (أ) غرفة التشتت و (ب)  
الأشعة المنعرجة على لوح التصوير. الشكل (14-II):
- 35 ..... تركيب تجريبي يوضح كاميرا فايزنبرغ. الشكل (15-II):

- 36 .....التوجيه المفصل للحبيبات ..... الشكل (II-16):
- 37 .....رسم توضيحي لطريقة ديبياي شيرر ..... الشكل (II-17):
- 37 .....مخطط وظيفي لجهاز الانعراج الآلي من المسحوق ..... الشكل (II-18):
- خطوات تحضير عينات المركبات ..... الشكل (III-1):
- 46 ..... $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) ..... الشكل (III-2):
- 47 .....مخطط تحضير العينات بطريقة محلول-هلام ..... الشكل (III-3):
- جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop ..... الشكل (III-3):
- 48 .....المستعمل في دراسة العينات ..... الشكل (III-4):
- مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول-هلام عند  $800^{\circ}C$ :  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  (b) ،  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  (a) ،  $LaFeO_3$  (c) ، ..... الشكل (III-5):
- 49 .....نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب ..... الشكل (III-6):
- 51 ..... $LaFeO_3$  بعد عملية التحسين ..... الشكل (III-6):
- نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب
- 53 ..... $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  بعد عملية التحسين ..... الشكل (III-7):
- نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي
- 54 .....للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  بعد إضافة الأطوار الثانوية ..... الشكل (III-8):
- نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب
- 55 ..... $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  بعد عملية التحسين ..... الشكل (III-9):
- نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب
- 57 ..... $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  بعد إضافة الأطوار الثانوية ..... الشكل (III-10):
- تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) الحجم بدلالة نسبة الاستبدال x في المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) ..... الشكل (III-11):
- 58 .....مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات ..... الشكل (III-11):
- 59 ..... $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1,0.2$ ) ..... الشكل (III-12):
- رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات ( $x=0, 0.1,0.2$ )  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ..... الشكل (III-13):
- 60 .....كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح لأحد المركبات ..... الشكل (III-13):
- 61 ..... $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1, 0.2$ ) (أ) في المستوي (bc)، (ب) في المستوي (ac)، (ج) في المستوي (ab)، (د) في مظهر جانبي ..... الشكل (III-13):
- 66 .....بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر الجدول الدوري ..... الشكل (I-1):

## قائمة الجداول

11	.....معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكيتية.....	الجدول (1-I):
15	.....خواص بعض المركبات البيروفسكيتية والتطبيقات الممكنة لها.....	الجدول (2-I):
	.....الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا في مجال علم البلورات بالأشعة السينية.....	الجدول (1-II):
28	.....عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب	الجدول (1-III):
52	.....Pbnm في الزمرة LaFeO <sub>3</sub>	الجدول (2-III):
	.....مواقع الذرات في المركب LaFeO <sub>3</sub> بعد إجراء عملية التحسين في	
52	.....الزمرة Pbnm	الجدول (3-III):
	.....عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب	
53	.....Pbnm في الزمرة La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	الجدول (4-III):
	.....موقع الذرات في المركب La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> بعد إجراء عملية	
54	.....التحسين في الزمرة Pbnm	الجدول (5-III):
	.....عوامل الثقة ونسبة تواجد الأطوار بعد عملية التحسين الثانية في	
55	.....العينة La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	الجدول (6-III):
	.....عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين	
56	.....Pbnm في الزمرة La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	الجدول (7-III):
	.....موقع الذرات في المركب La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> بعد إجراء عملية	
56	.....التحسين في الزمرة Pbnm	الجدول (8-III):
	.....عوامل الثقة ونسبة تواجد الأطوار بعد عملية التحسين الثانية في	
57	.....العينة La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	الجدول (9-III):
	.....تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة نسبة استبدال الباريوم Ba مكان	
58	.....اللانثانيوم La	

قائمة الرموز

• الحروف اللاتينية

وسائط الشبكة البلورية [Å].	a, b, c
كاتيونين.	A, B
نصف قطر الأيون A [Å].	$r_A$
نصف قطر الأيون B [Å].	$r_B$
نصف قطر الأيون O [Å].	$r_O$
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{xz}$
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{yz}$
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{xy}$
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{z^2}$
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{x^2-y^2}$
مستوي طاقة.	$E_g, T_{2g}$
شحنة الكترون $e=1.602*10^{-19}c$ .	$e^-$
طاقة الفوتون [ev].	E
ثابت بلانك $h=6.626*10^{-34} [J.s]$ .	h
سرعة الضوء في الفراغ $c=3*10^8 [m/s]$ .	c
درجة الحرارة.	°C
المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].	$d_{hkl}$
شدة الإشعاع [U.A].	I
المدار ذات الرتبة 1 في الذرة.	K
المدار ذات الرتبة 2 في الذرة.	L
المدار ذات الرتبة 3 في الذرة.	M
الأطياف الخطية.	$K_\beta, L_\beta, K_\alpha, L_\alpha$

n	عدد صحيح ويمثل رتبة الانعراج.
N	عدد النقاط في طيف إنعراج المسحوق الملاحظ.
P	عدد الوسائط المحسنة.
R	نصف قطر الفليم [mm].
S	تمثل العينة والمسافة بين مركز الحلقات وأحد الأقواس [mm].
$R_{wp}$	عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون.
$R_{exp}$	عامل الموثوقية المتوقع.
$R_p$	عامل شكل الانعراج.
$y_{ci}$ ، $y_{oi}$	الشدة الملاحظة و المحسوبة على التوالي.
$W_i$	عامل التوزين.
$U_{iso}$	عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي.
t	معامل التحمل "معامل غولدشميت".
V	فرق الكمون [ev].
x	الاحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
y	الاحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
z	الاحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
<b>• الحروف اليونانية</b>	
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية [Å].
$\nu$	تردد الأمواج [Hz].
$\omega$	السرعة الزاوية [rad/s].
$\alpha$	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية b و c [°].
$\beta$	الزاوية بين ثوابت الشبكة a و c [°].
$\gamma$	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و b [°].
$\theta$	زاوية الإنعراج لبراغ [°].

• المؤشرات

hkl قرائن ميلر.

• الاختصارات

GoF معامل جودة التحسين.

Joint Committee On Powder Diffraction Standards. JCPDS

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

يزداد الطلب العالمي على الطاقة لاعتبارات متعددة، و لهذه الطاقة مصادر مختلفة لايزال أغلبها تقليدية تتمثل في آلات الاحتراق والبطاريات الكلاسيكية [1]. إن آلات الاحتراق الداخلي المنتجة للكهرباء تستمد الوقود من مصدر خارجي، الذي غالبا ما يكون الوقود الاحفوري الذي تفيد دراسات كثيرة انه على وشك النفاذ [2]. ان نواتج الاحتراق وبقايا البطاريات منتهية الصلاحية يساهمان بشكل كبير في الإضرار بالبيئة، والاستعمال المفرط للمشتقات النفطية على اختلافها أدى إلى ازدياد نسبة CO<sub>2</sub> في الغلاف الجوي مما نتج عنه ظاهرة الاحتباس الحراري [3] اللذان يشكلان خطر على الحياة. إن هذه المخاطر أدت لزيادة الوعي بضرورة حماية هذه البيئة والمحافظة عليها [4].

مما كثف عملية البحث عن مواد ذات خصائص مميزة تمكنها من تنقية الجو من هذه الملوثات. فمذ عقود مضت، عُرفت أكاسيد البيروفسكايت ذات الصيغة العامة ABO<sub>3</sub> (حيث A هو عنصر أرضي نادر أما B فهو معدن انتقالي 3d) كواحدة من المواد الواعدة التي توفر مجموعة متنوعة من التطبيقات، حيث يلقي المركب LaFeO<sub>3</sub> ، وهو أحد أكاسيد البيروفسكايت الأكثر شيوعًا والمعروف، اهتمامًا كبيرًا بسبب استقراره الحراري والكيميائي الممتاز. وفي الآونة الأخيرة، وضحت عدد من الدراسات البحثية إمكانية امتلاك هذا المركب لخصائص استشعار جيدة جدا للغازات السامة والقابلة للاحتراق مثل أول أكسيد الكربون (CO)، أول أكسيد النيتروجين (NO) وثاني أكسيد النيتروجين (NO<sub>2</sub>) والميثان CH<sub>4</sub> وغاز البترول المسال [5].

تعتبر المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) من ضمن المركبات البروفسكايتية والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة من أجل تحديد بنيتها البلورية ودراستها باستعمال تقنية إنعراج الأشعة السينية على المساحيق وذلك بالاستعانة ببرنامج يدعي بـ: "Rex-Powder diffraction"، وبغية تحقيق هدف الدراسة سيتم عرض بحثنا في ثلاثة فصول:

**الفصل الأول:** سنخصص هذا الفصل للتعرف على بنية البروفسكايت، شروط إستقرارها، خصائصها ومشتقاتها، كما سنتطرق إلي خاصية التحفيز لهذه المواد وتطبيقاتها في البيئة.

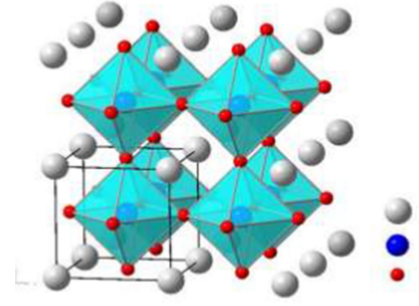
**الفصل الثاني:** سيتضمن هذا الفصل أهم الطرق و التقنيات المستعملة في البلورات وهي طريقة انعراج الأشعة السينية، ويتم التطرق فيه إلى طبيعتها ومبدأ عملها وأنواعها، وصولا إلى مبدأ انعراجها المعتمد على قانون براغ، وفي الأخير سنتطرق إلى بعض كاشفات الأشعة السينية.

**الفصل الثالث:** سندرس فيه البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المساحيق المحضرة للمركبات المدروسة، ومحاكاة النتائج ببرنامج "Rex-Powder diffraction" وإعطاء تفاسير لهذه النتائج، ومن ثم رسم البنية البلورية بواسطة البرنامج "VESTA".

## قائمة المراجع

- [1] S. Basu, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Springer-Verlag New York Inc., 2007.
- [2] C. Lamy, J-M. Leger. Les piles à combustible: application au véhicule électrique. Journal de physique IV Colloque, 1994, 04 (C1), pp. C1-253-C1-281.
- [3] K. Caldeira, M. E. Wickett, Anthropogenic carbon and ocean PH. Nature 425, 2003, 365.
- [4] A. Lanz, J. Heffel, C.Messer, Hydrogen fuel cell engines and related technologies: College of the Desert, Energy Technology Training Center; 2001.
- [5] N. Koonsaeang, T. Thaweechai, A. Wisitsoraat, W. Wattanthana, S. Wannapaiboon, S. Chotiwan, C. Veranitisagul and A. Laobuthee, preparation of Sr-Doped LaFeO<sub>3</sub> by Thermal Decomposition of Metal Organic complex and their Gas-Sensing Properties, SOJ Material science & Engineering, 6(1), 2018, 1- 9.

# الجزء النظري



# الفصل الأول

لمحة عامة حول مركبات  
البيروفسكايت وتطبيقاتها

**I-1- مقدمة:**

إن الحاجة المستمرة للطاقة أدى بنا إلى البحث عن بدائل لإنتاجها تكون أكثر كفاءة وصديقة للبيئة.

و تعتبر الأكاسيد أحد أهم الركائز الأساسية في الثورة الصناعية لهذا فلقد لقيت عناية خاصة من قبل الباحثين فقد تم إيجاد مجموعة من عائلات الأكاسيد التي تلعب دوراً مهماً في الصناعات وهي عائلة المواد البيروفسكايتية ذات الصيغة  $ABO_3$  [1].

وفي هذا الفصل سيتم التطرق إلى بنية البيروفسكايت، في البداية نتعرض إلى نبذة مختصرة حول البيروفسكايت و وصف بنيتها ثم التعرف على أنواعها ثم إلى شروط إستقرارها و أيضاً الخصائص الفيزيائية و التطبيقات الممكنة لها وكذلك المشتقات البيروفسكايتية وكذلك خاصية التحفيز للمواد البيروفسكايتية وتطبيقاتها في البيئة.

**I-2- بنية البيروفسكايت:****I-2-1- نبذة تاريخية:**

إن المركبات التي تنتمي إلى عائلة المواد البيروفسكايتية هي مواد خزفية ذات توزيع ذري خاص ويرجع تاريخ اكتشافها إلى عام 1839م من طرف غوستاف روز -Gustav Rose- كما هو موضح في الشكل (I-1) ولقد أطلق عليها اسم عالم المعادن الروسي ليف أليكسيفيش فون بيروفسكي -Lev Alekseyevich Von perovski- (أنظر الشكل (I-2)) كما أنه نشر لأول مرة التركيب البلوري لبنية البيروفسكايت من طرف عالم البلورات الأيرلندي ميغاو -Megaw- (أنظر الشكل (I-3)) في عام 1945م بواسطة بيانات لأشعة السينية لتيتانات الباريوم  $BaTiO_3$  [3].



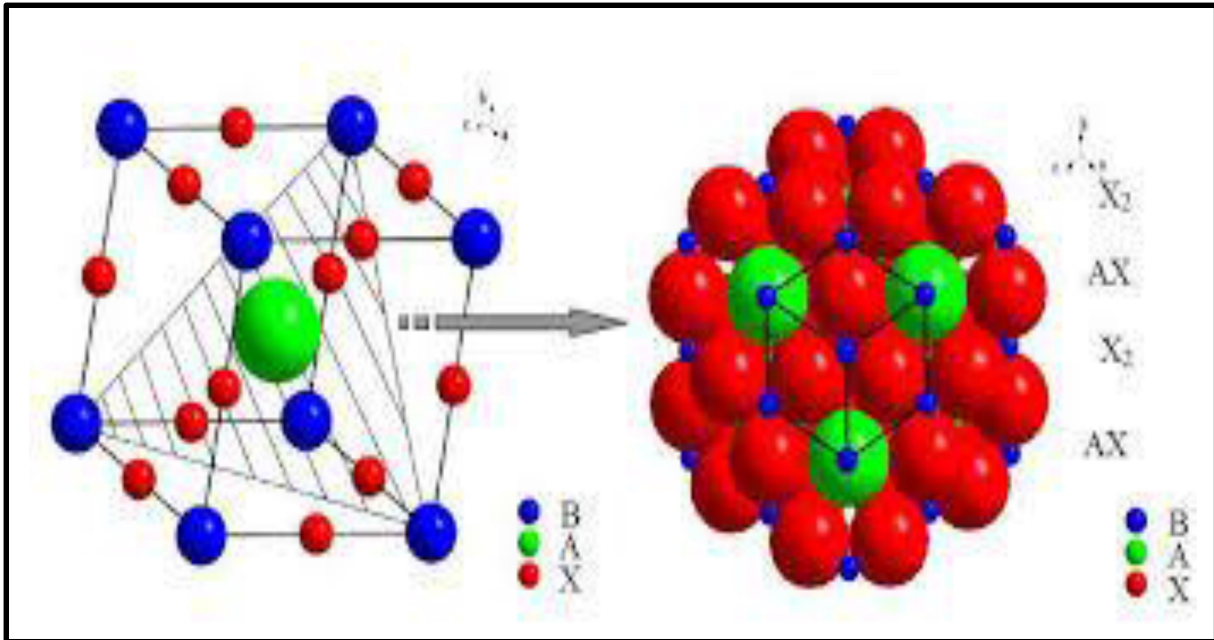
الشكل (I-1): العالم غوستاف روز [3].



الشكل (2-1): العالم ليف أليكسيفيش فون بيروفسكي [3]. الشكل (3-1): العالم ميغاو [3].

كما ان عائلة المواد البيروفسكتية تمتلك تنوعا كبير يتوزع على المواد ذات الناقلية الفائقة، أنصاف النواقل، العوازل الكهرو حرارية بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة [1].

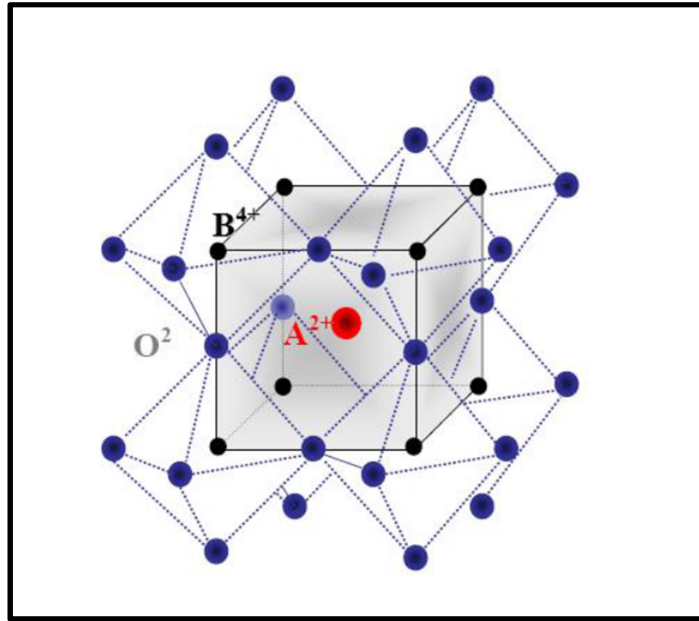
بشكل عام، تتشكل أكاسيد البيروفسكايت من تركيبة بلورية ذات صيغة كيميائية عامة  $ABX_3$  حيث أن A و B كاتيونات و X أيونات يشكلان مع بعضهما صفوفًا ذات تعبئة متراسة (محكمة التراص) وتترصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و  $X_2$  كما هو موضح في الشكل (4-1) [5]، [4]. ويُعتبر الأكسجين أحد الحالات التي يأخذها الأيون X وبالتالي تصبح الصيغة الكيميائية لهذا النوع من البيروفسكايت هي  $ABO_3$ .



الشكل (4-1): يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و  $X_2$  في خلية الوحدة للبيروفسكايت [4].

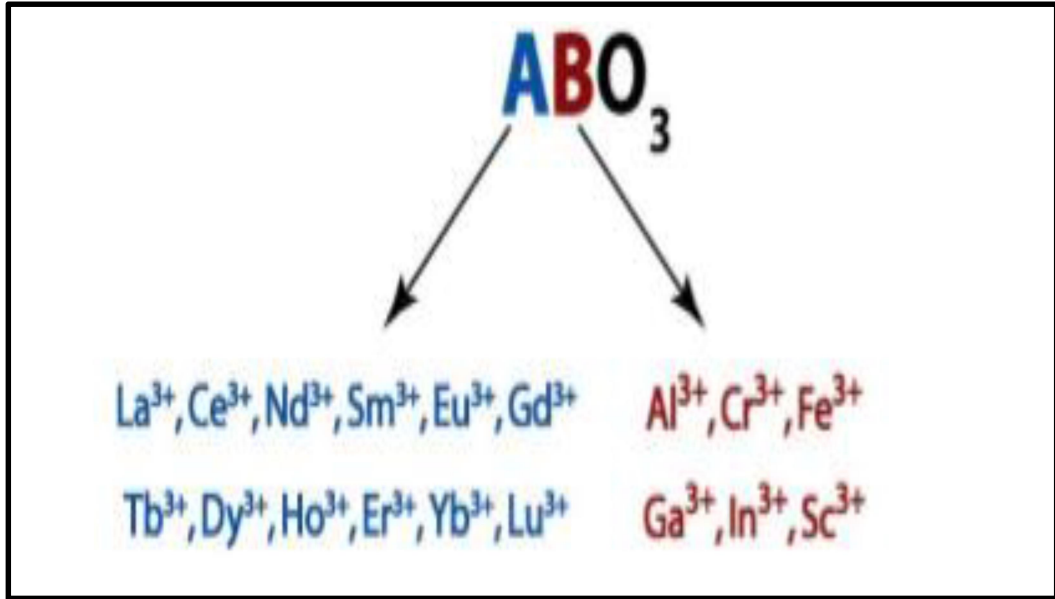
## I-2-2- وصف البنية البلورية:

يعرف البيروفسكايت على أنه هو اسم لعائلة هيكلية بالإضافة إلى كونه اسم للمعدن الطبيعي أكسيد كالسيوم التيتانيوم  $\text{CaTiO}_3$ . وتوصف البنية المثالية للبيروفسكايت بالصيغة  $\text{ABO}_3$  ذات بنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  و ( $a_0 \approx 4\text{\AA}$ ) وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغر B موجود في بنية ثماني الوجوه، وثمانيات الوجوه هذه ترتبط مع بعضها البعض عن طريق القمم، كما أن الكاتيون A موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة كما هو في الشكل (5-I) [6]، [7].



الشكل (5-I): رسم يوضح ثماني الوجوه  $\text{BO}_6$  في خلية البيروفسكايت [7].

مع العلم أن A هو كاتيون من عائلة المعادن القلوية أو الترابية النادرة يتميز بجوار أقرب يساوي 12، و B هو كاتيون من المعادن الانتقالية أو الترابية النادرة و يتميز بجوار أقرب يساوي 6. في حين أن O هو أنيون أكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (4 مع A و 2 مع B) والشكل (6-I) يوضح بعض المعادن المميزة لـ A و B [8].



الشكل (6-1): بعض المعادن المميزة لـ A و B في بنية البيروفسكايت [8].

فمن أجل أن يتم تشكيل بنية البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع عددي التكافؤ للثنائية ( $A^{+m}, B^{+n}$ ) أي  $n$  و  $m$  على التوالي مساو إلى  $+6$  وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل حجماً  $B^{+n}$  في رؤوس المكعب، والأيونات  $O^{2-}$  تشغل مركز الحواف، أما الكاتيون  $A^{+m}$  فيتموضع في مركز المكعب [9]، [5].

### I-2-3- أنواع بنية البيروفسكايت:

يتم تصنيف بنية البيروفسكايت على حسب أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B وبالتالي فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [10]:

#### ❖ بنيات بيروفسكايتية بسيطة:

في هذه الحالة تُشغل الكاتيونات A و B بنوع واحد من الذرات مثل:



#### ❖ بنيات بيروفسكايتية معقدة:

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فإن A و B تحتل من طرف نوعين من الذرات، مثل:

Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> ، PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>... إلخ.

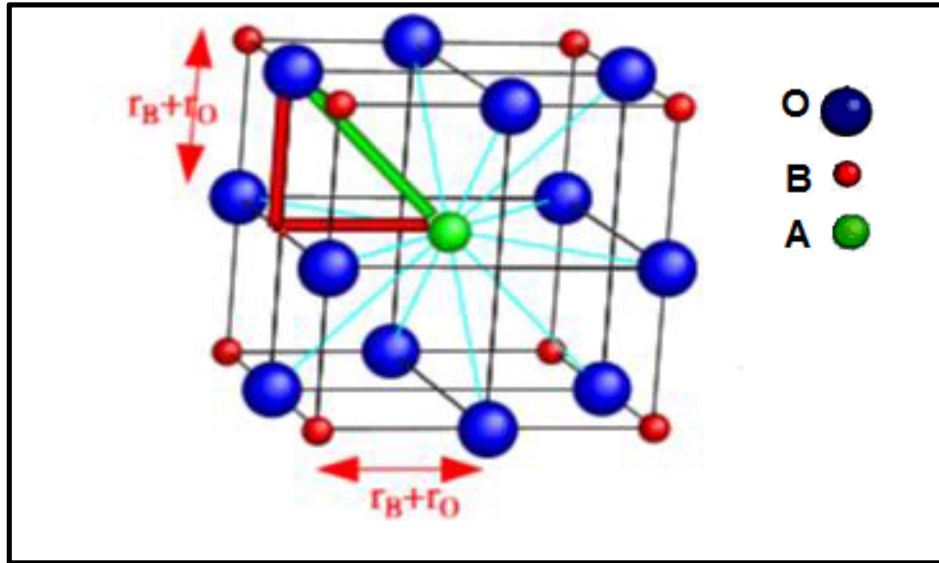
### I-2-4-4- شروط إستقرار البنية البيروفسكايتية:

يرتكز استقرار بنية البيروفسكايت على ثلاثة عوامل مهمة هي معامل التحمل ، فعل يان- تيلر و تصنيف غلازر (Glazer)، وستنطرق لها فيما سيأتي واحداً تلو الآخر.

### I-2-4-1- معامل التحمل (Tolerance Factor):

وهو عبارة عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يُرمز له بـ  $t$  ولقد تم تعريفه في 1927م من قبل العالم غولدشميت (V.M. Goldschmidt) على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية، ويمكن تعريفه أيضاً على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات  $AX$  و  $BX_2$  على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم تحمل الأيونات أم لا من قبل البيروفسكايت، ومن المتوقع هندسياً وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تسمى بـ "بنية البيروفسكايت المثالية" بالإضافة إلى أنه يمكن اعتباره مؤشراً لمعرفة نوع الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى.

بالاستناد إلى الحالة المثالية المكعبة لبنية البيروفسكايت  $ABO_3$  فإن حجم الكاتيونين  $A$  و  $B$  يلعب دور أساسي في الخلية لتكون مستقرة أو مشوهة ولفهم هذه النقطة سنعتبر مثلث متساوي الساقين (حيث  $r_A$  و  $r_B$  و  $r_O$  تمثل أنصاف أقطار الأيونات  $A$  و  $B$  و  $O$  على التوالي) طوله الجانبي  $r_O+r_B$  ووتره  $r_A+r_O$  كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (I-7): أبعاد خلية البيروفسكايت المكعبة  $ABO_3$  [12].

وبالتالي فإنه يمكن كتابة:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad (1-I)$$

$$\sqrt{2} (r_B + r_O) = (r_A + r_O) \quad (2-I)$$

$$[(r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)] = 1 \quad (3-I)$$

وتكون هذه العلاقة محققة في حالة البنية المكعبة للبيروفسكايت، وبصفة عامة فإن هذه البنية تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$t = [(r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)] = 1 \quad (4-I)$$

كما أنه يمكن كتابة العلاقة (4-I) بالشكل الآتي:

$$t = d_{A-O} / \sqrt{2}d_{B-O} \quad (5-I)$$

حيث:

$d_{A-O}$ : البعد بين الكاتيون A والأيون O.

$d_{B-O}$ : البعد بين الكاتيون B والأيون O.

كمثال على معامل غولدشميت نأخذ حالة الأكسيد  $SrTiO_3$  الذي يتميز ببنية بيروفسكايتية مكعبة بمعنى أن  $t = 1$  حيث تكون أبعادها كالتالي  $r_{Sr} = 1.44 \text{ \AA}$ ،  $r_{Ti} = 0.605 \text{ \AA}$  و  $r_O = 1.40 \text{ \AA}$  فإذا كان الأيون  $Sr$  أصغر من القيمة المثالية فإن  $t$  يصغر كذلك بقيمة تقل عن 1، ونتيجة لذلك سوف يميل ثماني الأسطح  $BO_6$  لأجل ملء الفضاء، حيث أن انخفاض قيم  $t$  تُخفض من تناظر التركيب البلوري و بالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية.

بشكل عام هذه الخلية المكعبة تخضع لتشوهات و إنخفاض في التناظر البلوري لقيم أقل من معامل التحمل  $t$ ، والجدول التالي يعطي معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكايتية [11]، [12]، [13].

الجدول (1-I): معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكايتية [12].

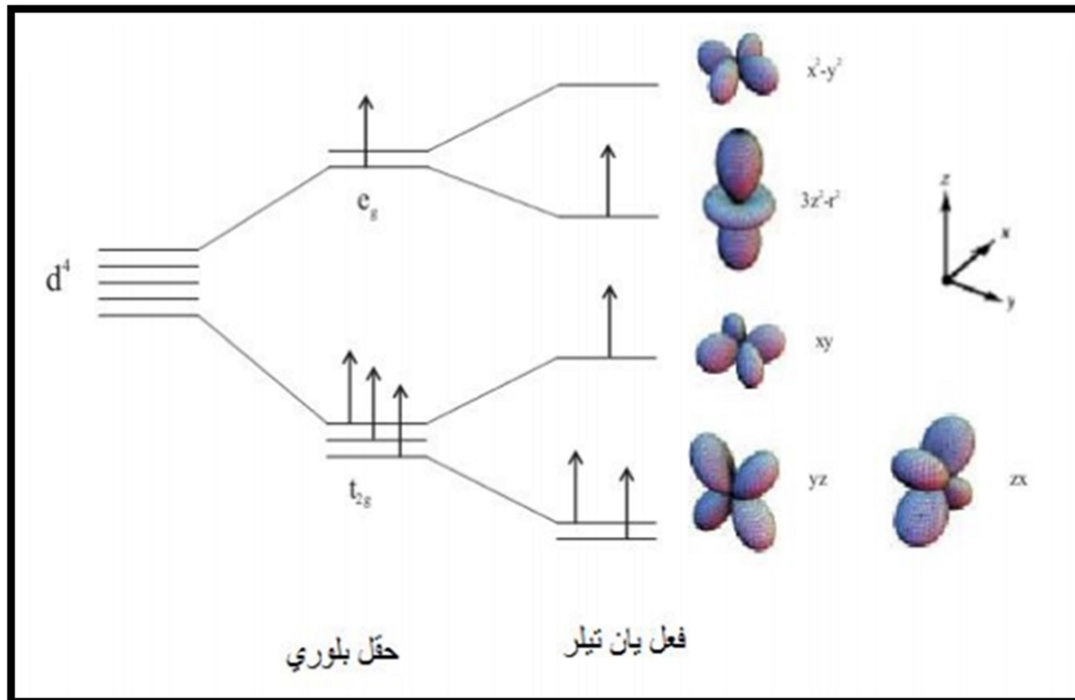
$t < 0.75$ الإلمينيت ( <i>ilmenite</i> )	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$ سداسية ( <i>Hexagonal</i> )
	$0.75 < t < 0.95$ تشوه متوازي المستطيلات ( <i>Orthorhombic Distortion</i> )	$0.96 < t < 0.99$ تشوه النظام المُعيني ( <i>rthomboedric Distortion</i> )	$0.99 < t < 1.06$ مكعبة ( <i>Cubic</i> )	

## 2-4-2-I-2- فعل يان- تيلر (Jahn- Teller effect):

إن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانية الأسطح  $BO_6$ ، و هذا التأثير يسمى بفعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect). و لقد عُرف هذا الفعل سنة 1937م من قِبَل العالمان آرثر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات  $B$ ) مع الأوكسجين المحيط بها. كما يمكن أن نعرفه بالنظرية التالية: "كل جزيء غير خطي، لا يمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها انحلال في الحالة المستقرة".

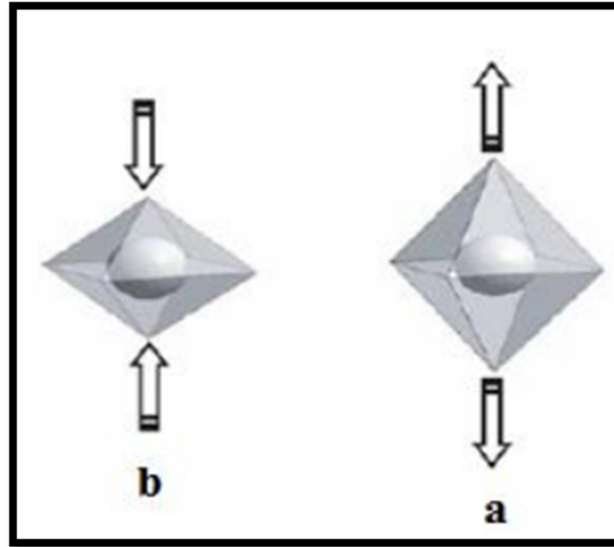
إن الكاتيونات  $B$  تتموضع في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا  $3d$  إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات  $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$  بالإضافة إلى أنه يمكن لهذه الأوربيتالات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستوي طاقة  $T_{2g}$  و  $E_g$ ، ففي حين أن  $T_{2g}$  يتكون من ثلاث أوربيتالات، يتكون  $E_g$  من أوربيتالين إثنين. و كذلك تكون الطاقة الناتجة من المدارات  $T_{2g}$  منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات  $E_g$ .

إن تأثير يان- تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في  $T_{2g}$  و  $E_g$ ، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات و حالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، و ينص هذا التأثير على أن: "لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر و الطاقة في النظام"، و هذا يتم بالاستناد إلى الإلكترونات في الطبقة  $3d$  للكاتيونات  $B$ . و بالإضافة إلى ذلك فإن مستويات الأوربيتالات  $T_{2g}$  و  $E_g$  تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة و التقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (8-I) [11]، [14]، [15].



الشكل (8-I): إنقسام الطبقة الإلكترونية  $3d$  للكاتيون  $B$  بتأثير يان- تيلر ( $J-T$ ) [11].

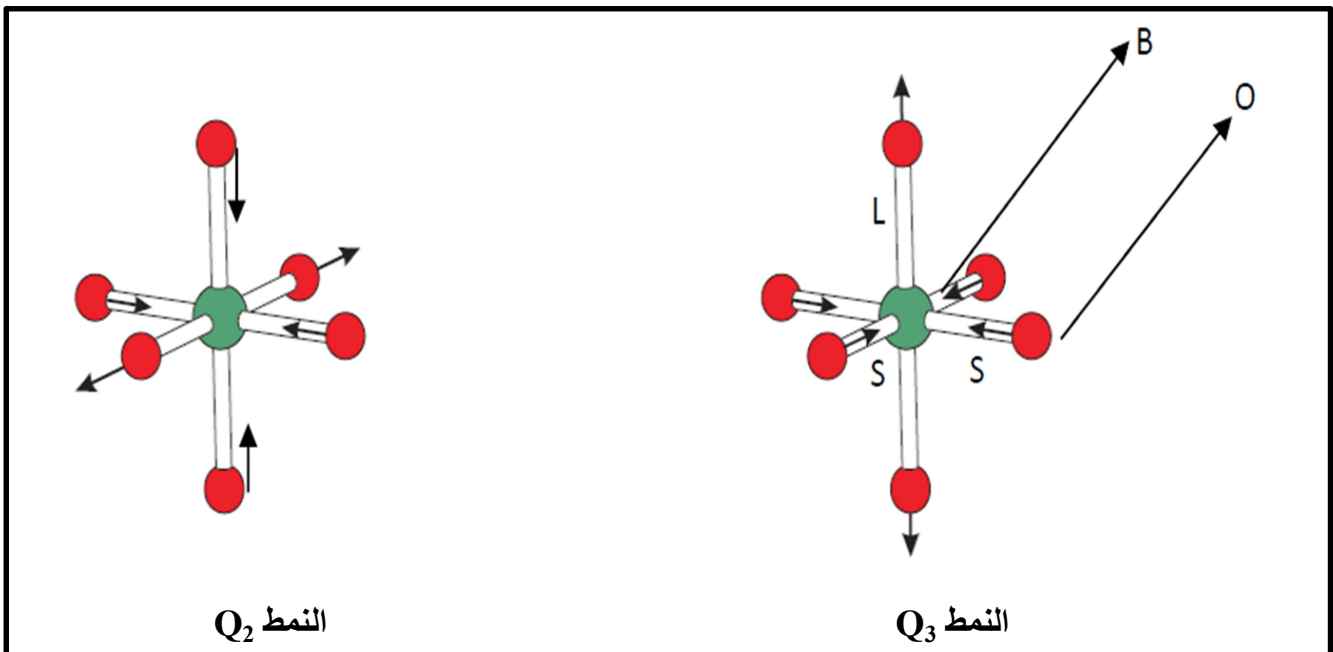
وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو إنضغاط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات  $B$  كما أسلفنا الذكر سابقا والشكل (9-I) يوضح ذلك.



الشكل (9-I): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر

من خلال الاستطالة (a) والانضغاط (b) [14].

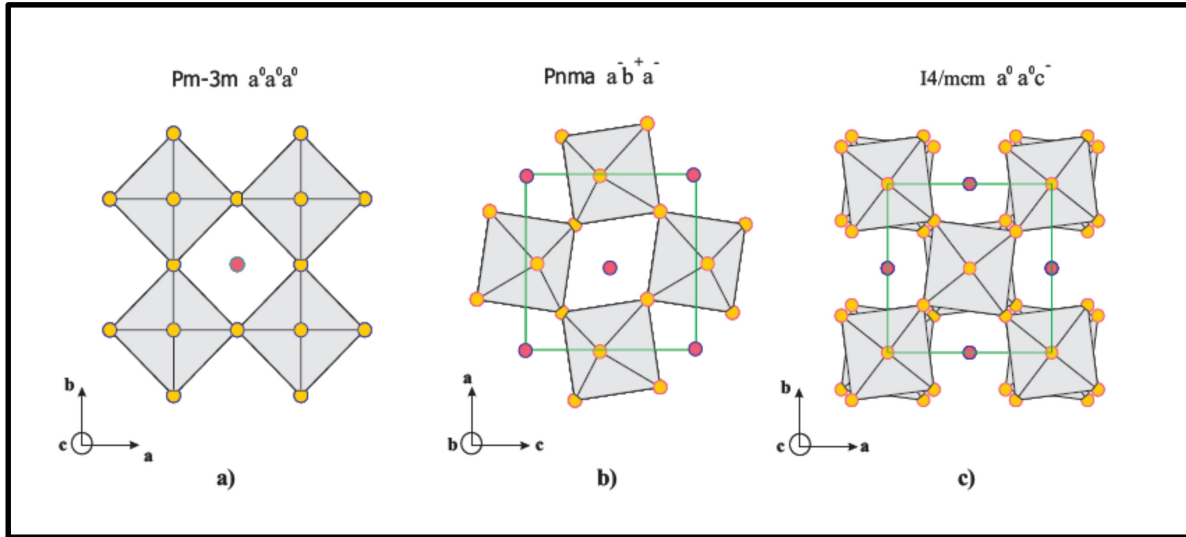
هذا التشوه يتم من خلال اختلاف مناحي من الروابط المختلفة. ويمثلها تراكب وضعي الاهتزاز  $Q_2$  و  $Q_3$  المبين في الشكل (10-I) وتستقر البنية عن طريق تمييز 3 أطوال روابط لروابط ثماني الوجوه وهي الروابط الطويلة (L). الروابط القصيرة (S) في المستوي (XYO) والمحور Z يربط الطول المتوسط بالطول  $m$  [11].



الشكل (10-I): نوع الاهتزاز  $Q_2$  و  $Q_3$  لثماني الوجوه  $BO_6$  [11].

**I-2-4-3- تصنيف غلازر (Glazer):**

في سنة 1972م اقترح "Glazer" تدوين يسمح بتصنيف جميع دورانات ثماني الوجوه حول المحاور 3 في مكعب البيروفسكايت. هذا التدوين يصف 23 نظاما للإمالة التي درست منذ ذلك الحين أيضا من طرف العالم وودوارد (Woodward). وتوصف الإمالة عن طريق تحديد دوران ثمانيات الوجوه حول المحاور الثلاثة الممكنة للبيروفسكايت المثالي و الشكل (I-11) يوضح مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [17]، [16].



الشكل (I-11): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [11].

يصف البنية المثالية للبيروفسكايت ذو الزمرة الفضائية المكعبة  $Pm\bar{3}m$   $a^0 a^0 a^0$

إن السعة الدورانية حول  $a$  و  $c$  هي نفسها ولكن مختلفة في  $b$ ، حيث يكون دوران ثمانيات الوجوه المتجاورة وفق  $a$  و  $c$  في الاتجاه المعاكس ولكن تكون متطابقة وفق الاتجاه  $b$ ، ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية  $Pnma$ .

إن سعة الدوران تكون على طول المحور  $a$  و  $b$  (أي في المستوي الأساسي) ولكن هناك استدارة على طول المحور الكبير مع حركة متعكسة بين كل طبقة. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية  $I4/mcm$  [11].

**I-2-5- الخصائص الفيزيائية و التطبيقات الممكنة للبيروفسكايت:**

بسبب وفرة الأكسجين، تم التركيز على الكثير من العمل العلمي على الأكاسيد البيروفسكايتية  $ABO_3$  والأهمية العامة لهذه الفئة من المركبات من خلال ثماني الأسطح  $BO_6$ . في معظم المركبات لن تساهم الأيونات  $A$  في الحالات الإلكترونية التي تتحكم في النقل الأيوني أو الخواص المغناطيسية لأن غالبيتها مشكلة من العناصر القلوية أو الترابية النادرة فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص التوصيل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الإلكتروني للأيون  $B$  وبالتالي يمكن اعتبار المركب  $SrTiO_3$  عازل لأن المعدن  $Ti$  لا يملك أي إلكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة) على عكس المعدنين  $Ni$  و  $Cu$  اللذين يملكان إلكترونات في

عصابة النقل وبالتالي تجعل المركبات  $LaNiO_3$  و  $LaCuO_3$  مواد ناقلة، كذلك فإن البيروفسكايت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات كما هو موضح في الجدول (2-1).

الجدول (2-1): خواص بعض المركبات البيروفسكايتية والتطبيقات الممكنة لها [5].

المركب	الخاصية الفيزيائية	التطبيقات
$CaTiO_3$	عازل	أمواج الميكروويف
$BaTiO_3$	فيروكهربائي	ذاكرة الكمبيوتر (RAM)
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ $(Bi,Na)TiO_3$	بيزو كهربائي (كهروضغطي)	المجسمات
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$	شبه ناقل	أشباه النواقل
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-x}$	ناقلية فائقة	كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية
$(Ln, Sr) CaO_{3-x}$	ناقلية مختلطة (اللكترونية و أيونية)	نشر الغاز في الأغشية
$BaInO_{2.5}$	ناقل أيوني	إلكتروليت خلية الوقود الصلب
$AMnO_{3-x}$	مقاومة مغناطيسية كبيرة	رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة

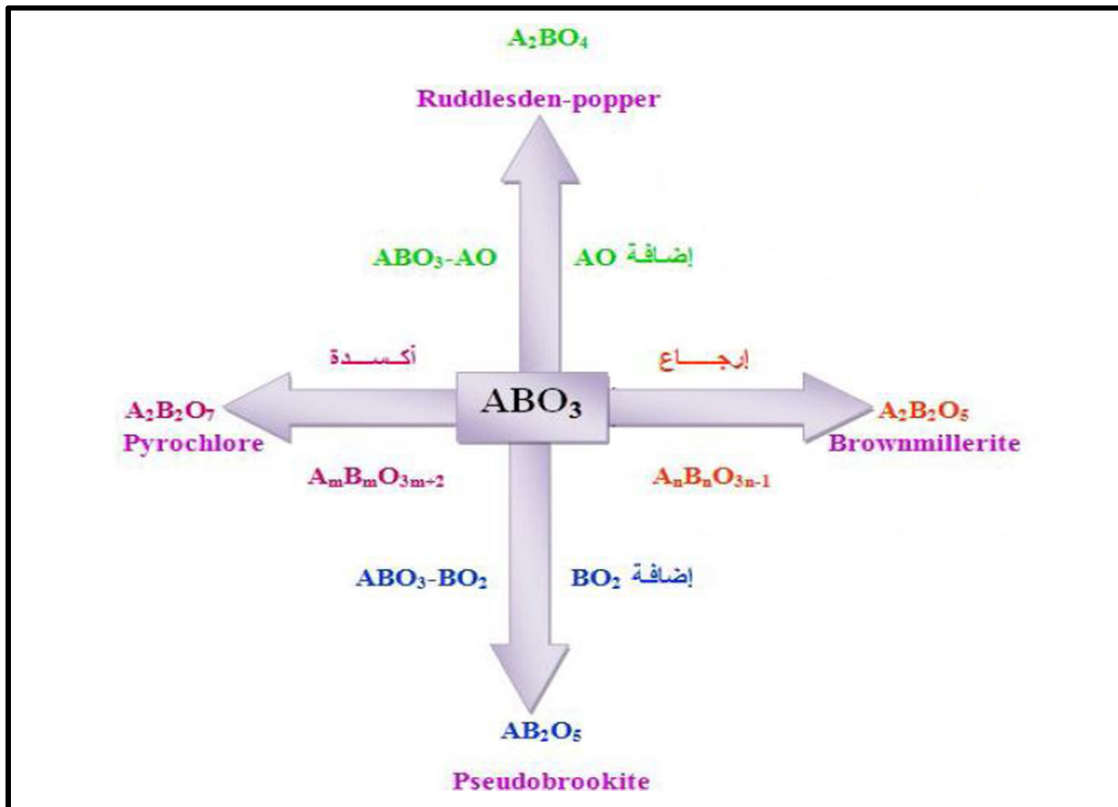
إن الميزة الفيروكهربائية للمركب  $BaTiO_3$  المذكورة في الجدول أعلاه تعني احتفاظ البلورة بخاصية الاستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد. يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل  $t$  بقيمة 1.06 لأن الأيون  $Ti^{+4}$  إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الأسطح، لذلك سوف يتراخي نحو خمسة أيونات أوكسجين في المجسم الثماني وتخضع كل الأيونات  $Ti^{+4}$  المجاورة لهذا الفعل، وبناء على ذلك سيتم تشكيل ثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي. وتعد الفيروكهربائية خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي.

ويعتبر التوصيل الأيوني للأوكسجين خاصية مهمة في التطبيقات مثل خلايا الوقود و الأغشية النفوذة للأوكسجين فلقد تم استخدام مواد ذات ناقلية سريعة للأوكسجين ودرجات الحرارة بالقرب من  $1000^\circ C$  ولهذا يُجرى البحث للحصول على المواد التي يمكن تشغيلها في درجات الحرارة المنخفضة لأن هذا من شأنه أن يسهل تشغيل هذه التطبيقات. فعلى سبيل المثال يُعتبر المشتق البيروفسكايتي  $BaInO_{2.5}$  ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها إمكانية التوصيل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [5].

### I-2-6- المشتقات البيروفسكايتية:

في عام 1986م تم اكتشاف بعض المشتقات البيروفسكايتية والتي رشحت لأن تكون ذات ناقلية فائقة عند درجات الحرارة العالية وهي تتضمن العديد من المواد. ساهم هذا الاكتشاف في تعزيز البحوث الخاصة بمجال أكاسيد المشتقات البيروفسكايتية، وكان أول مركب عرف حينها ذو ناقلية أيونية فائقة هو  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  [5].

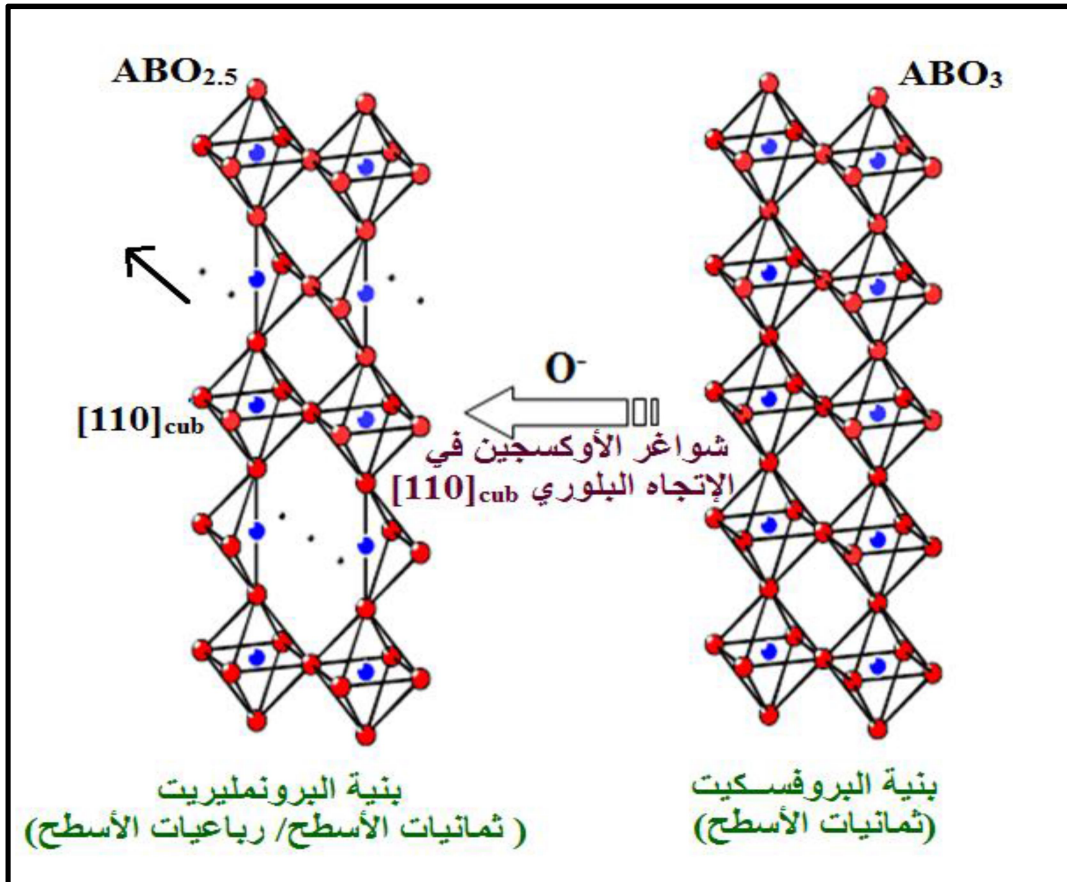
إن مرونة البنية البيروفسكايتية، بالإضافة إلى عدم تجانسها (Non-stoichiometric) ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (I-12).



الشكل (I-12): مشتقات البنية البيروفسكايتية [19].

فعند إضافة AO إلى البنية البيروفسكايتية تتحول إلى الطور Ruddlesden-)  $A_2BO_4$  (popper) أما عند إضافة  $BO_2$  فينتج عنها الطور  $A_2B_2O_5$  وكمثال على ذلك Pseudobrookite، و الأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغيير محتوى الأوكسجين من خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هي علي التوالي  $A_2B_2O_7$  من أمثلتها أكاسيد pyrochlore، و  $A_2B_2O_5$  التي تسمى بـ Brownmillerite.

والمقصود بالطور أو الناتج  $A_2B_2O_5$  هو البنية التي يتم الحصول عليها من خلال إرجاع البيروفسكايت  $ABO_3$  عن طريق شواغر الأوكسجين (إخلاء لبعض أماكن لأوكسجين) أي إزالة 1/3 أيونات الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجة ( $0k0$ ) في خطوط موازية للمحور  $c$  ( $c < a < b$ ) المتجه  $[110]_{cub}$  والرمز  $cub$  يدل على أن الاتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة وبالتالي الحصول على  $ABO_{2.5}$  كما هو موضح في الشكل (13-I) [18]، [19]، [4].



الشكل (13-I): اشتقاق بنية البرونمليريت  $ABO_{2.5}$  عن طريق إحداث شواغر الأوكسجين

في المتجه البلوري  $[110]_{cub}$  لبنية البيروفسكايت [19].

## I-2-7- خاصية التحفيز للمواد البيروفسكايتية وتطبيقاتها في البيئة:

### I-2-7-1- المواد البيروفسكايتية و خاصية التحفيز:

#### • اختيار المواد البيروفسكايتية:

لقد جذبت المواد البيروفسكايتية اهتمامًا علميًا وتطبيقيًا كبيرًا حيث اعتبرت على أنها مرشحة واعدة في التحفيز الضوئي للأسباب التالية [20]:

- السعر المنخفض.

- القدرة على التكيف.
- الاستقرار الحراري.
- إمتلاكها عدة خصائص منها الكهربائية، المغناطيسية، الحرارية والبصرية.

### • خاصية التحفيز:

مع التطورات الحديثة في تقنيات التصنيع بما في ذلك تحضير البيروفسكايت المدعومة، فقد أمكن تصميم الأكسجين والكاتيون غير المتكافئ في عدد كبير من تركيبات البيروفسكايت لتحقيق النشاط التحفيزي المطلوب. تظهر أكاسيد البيروفسكايت كعائلة من المركبات المحتملة من هذه المواد الصلبة المتشابهة ذات الصيغة العامة:  $ABO_3$  بسبب تنوع المرونة العالية للغاية في التركيب الكيميائي البيروفسكايت مع عدد كبير من الكاتيونات التي يمكن أن تناسب كلا الموقعين A و B داخل نفس البنية البلورية (أي عملياً، جميع المعادن مستقرة في بنية البيروفسكايت). يمكن كذلك رصد ميزة رئيسية أخرى هي توافر البيروفسكايت متعددة المكونات، والتي يمكن تصنيعها بواسطة الاستبدال الجزئي للكاتيونات في مواقع A أو B.

ونذكر هنا أن أهمية المحفزات من نوع البيروفسكايت تكمن في أن عدداً من المعادن الانتقالية يظهر نشاطاً تحفيزياً ممتازاً لمجموعة متنوعة من التفاعلات بسبب بنيتها الإلكترونية. ومع ذلك، فإن معظم المعادن الانتقالية تميل إلى التأكسد بسهولة في درجات حرارة أعلى في وجود الأكسجين، وهذا هو السبب في أن المعادن النبيلة، نظراً لاستقرارها في ظل هذه الظروف، تُستخدم حالياً كمحفزات [21].

### I-2-7-2- استغلال خاصية التحفيز لبعض المواد في تطبيقات البيئية:

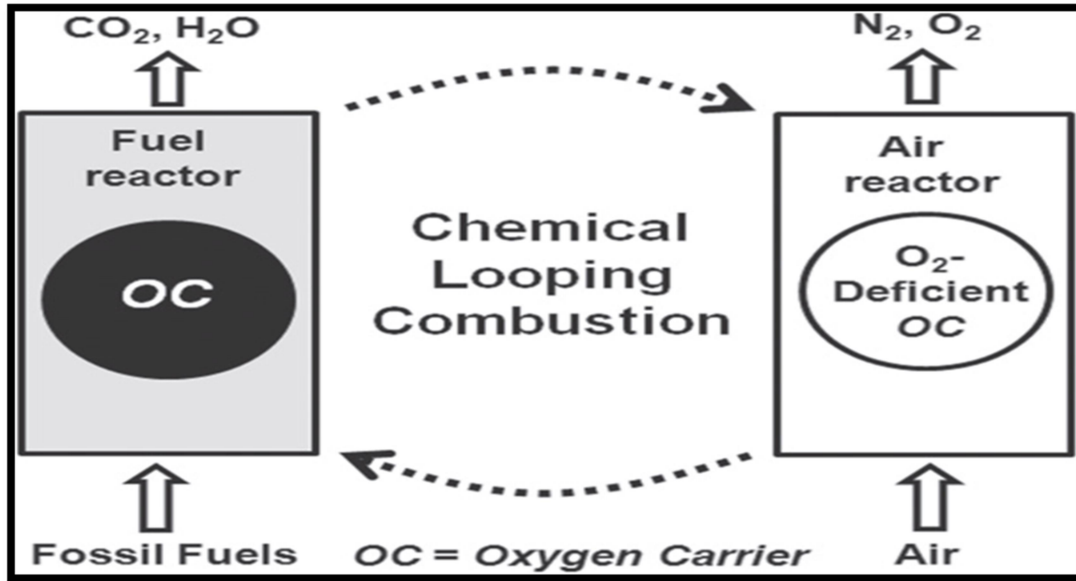
على الرغم من الاستخدامات المكثفة للخصائص المحفزة، فإن النجاح التجاري لهذه الفئة لم يتم توسيعه بعد للمواد القائمة على البيروفسكايت للتحكم في انبعاثات عوادم المركبات أو للعديد من التطبيقات البيئية الأخرى.

ومن أهم المواد البيروفسكايتية المُحفزة هي التي تحتوي على Co و Mn و Ru و Fe والتركيبات المستبدلة لنشاطها الحفاز من حيث أكسدة السخام الديزل، تحفيز ثلاثي الاتجاه، تحلل  $N_2O$ ، أكسدة CO منخفضة الحرارة، أكسدة المواد المتطايرة المركبات العضوية،... إلخ.

في السنوات الأخيرة، بذلت جهود لدراسة الممتلكات من البيروفسكايت من حيث التفاعلات مثل الاحتراق الحلقي الكيميائي ((Chemical Looping Combustion (CLC)).

ويمتلك CLC القدرة الكامنة في إحداث فصل  $CO_2$  من غازات المداخل بعد تفاعل احتراق حفريات الوقود، كما هو موضح في الشكل (I-14). إن هذه الميزة ما تجعله أحد أكثر التقنيات فعالة لتقديم ثاني أكسيد الكربون الجاهز للعزل في أقل تكلفة. في عملية CLC، يمكن اشتقاق الأكسجين من أكسيد الفلز الذي يشار إليه بحامل الأكسجين، حيث يمكن بسهولة التقاط و تخزين ثاني أكسيد الكربون النقي الذي تم تكوينه في عملية CLC، أو يمكن توجيهها كمفاعلات إلى

إعداد منتجات ذات قيمة مضافة، ويمتلك CLC إمكانية التطبيق، على سبيل المثال، الطاقة النظيفة [21].



الشكل (14-I): رسم تخطيطي للاحتراق حلقات الكيميائية حاملة الأكسجين [21].

وتفيد الاحصائيات أن قطاع النقل وحده مسؤول عن حوالي ربع مجموع انبعاثات ثاني أكسيد الكربون العالمية، ومن المتوقع أن يزداد ذلك بشكل هائل في السنوات القادمة [21].

وحيث أن الخيار الواعد هو استخدام  $H_2$  كوقود للحد من انبعاثات  $CO_2$ ، إلا أن تقنيات إنتاج  $H_2$  النقي لا تزال قيد التطوير كما أنها غالية الثمن.

### الخلاصة:

تشير التقديرات إلى أن أكثر من 50% من حجم الأرض يتكون من معادن بيروفسكايتية، حيث تعتبر البنية البيروفسكايتية من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية وهي من الفئات المهمة في كيمياء وفيزياء الحالة الصلبة لأنها قادرة على توفير العديد من الخصائص المهمة من الناحية التكنولوجية.

## قائمة المراجع

- [1] بوديار عبيد، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار-عنابة، الجزائر، (ص5-7)، 2014.
- [2] Khedidja Sahraoui, "Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type  $BaTiO_3-CaTiO_3$ ", diplôme de Magister, université Mentouri-Constantine, Algérie, 2008.
- [3] <https://en.Wikipedia.org>. 29-01-2020
- [4] M. S. Mahboub, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$  ( $\delta = 0, 0.5$ )", thèse doctorat, université mentouri, Constantine, Algérie, (2012).
- [5] F. Lindberg, "Studies of Oxygen Deficient complex cobaltates with perovskite related structures", Doctoral thesis, Stockholm University, sweden, 2006.
- [6] ي. فائزي، "دراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لمركبات البراونمليريت ( $0 < x \leq 0.3$ )  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).
- [7] H. Menasra, "et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.95}(La_{1-z},Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6},Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ ", these Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2015.
- [8] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018).
- [9] G. Etchegoyen, "Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse", thèse doctorat, université de Limoges, France (2005).
- [10] S. Tedjani, "Calculation of the oxygen rate in the  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$  compounds", Master thesis, university of El-oued, Algeria (2016).
- [11] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale", thèse de doctorat, université de Caen France (2002).

- [12] س. برحومة، ن. حومدي، "دراسة البنية البلورية للمركب  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ ", مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2017).
- [13] C. B. Jurca, Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto résistives dérivées de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , université paris XI, France (2004).
- [14] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", doctoral thesis, university college London, U.K, (2010).
- [15] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: propriétés structurales et électroniques de l'interface  $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ ", thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, France (2010).
- [16] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskite", Acta Crystallographica B, 28:3384-92, 1972.
- [17] P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskite. I. geometrical considerations", Acta Crystallographica B, 53:32-43, 1997.
- [18] P. Berastegui; S.-G. Eriksson, S. Hull, Mater. Res. Bull. 34, 303-314, (1999).
- [19] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de  $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$  et  $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$  étude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ", Thèse de doctorat, Université de Rennes1, France, (2003).
- [20] N. Koonsaeng, T. Thaweechai, A. Wisitsoraat, W. Wattanathana, S. Wannapaiboon, S. Chotiwan, C. Veranitisagul and A. Laobuthee, Preparation of Sr-Doped  $\text{LaFeO}_3$  by Thermal Decomposition of Metal Organic Complex and their Gas-Sensing Properties, SOJ Materials Science & Engineering, 6(1), 2018, 1-9.
- [21] N. Labhasetwar, G. Saravanan, S. K. Megarajan, N. Manwar, R. Khobragde, P. Doggali and F. Grasset, perovskite-type catalytic materials for environmental applications, Sci. Technol. Adv. Mater, 16:3, 2015, 036002-036014.



# الفصل الثاني

## انعراج الأشعة السينية

**II-1-1- مقدمة:**

لم تنحصر أهمية اكتشاف الأشعة السينية بالتطبيقات العلمية التي أدت إليها فحسب، بل تعدتها إلى التأثيرات النظرية التي أحدثتها في مجمل العلوم الفيزيائية. ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي وكانت المعلومات التي تجمع بواسطة العلماء مجرد قياسات للزوايا بين أسطح البلورات والتحليل الكيميائي وقياسات لخواصها الطبيعية، أما المعلومات عن تركيبها الداخلي فكانت المعلومات قليلة على الرغم من أنه كانت هناك بعض التكهّنات بأن البلورات تتكون من تركيب دوري منتظم لوحدة معينة، ومن ناحية أخرى كانت توجد دلائل على أن الأشعة السينية ماهي إلا أشعة كهرومغناطيسية [8].

لذلك سنحاول في هذا الفصل توضيح هذه التقنية من خلال تبيان طبيعة الأشعة X، طريقة إنتاجها وخواصها.

**II-2- نبذة تاريخية حول الأشعة السينية:**

تم اكتشاف الأشعة السينية في عام 1895م من طرف ويلهلم رونتغن "W.Röntgen" في فورتسبورغ في ألمانيا، ونال عنها جائزة نوبل في الفيزياء سنة 1901م. حيث قام بتجربته التاريخية التي كان يسعى من ورائها إلى دراسة الأشعة المهبطية ومعرفة طبيعتها (الفلورة)، في هذه التجربة قام رونتغن بتغطية انبوبة توليد الأشعة بالورق الاسود.

واستطاع رونتغن وبشيء من الدهشة رؤية لوحة معدنية موجودة على مسافة غير بعيدة من هذه الانبوبة، وقد أصبحت شديدة اللعان، واستنتج بان الانبوبة تبعث اشعاعا غير مرئي يخترق الاجسام، وسماها بالأشعة X. واعطى لهذا الاكتشاف شهرة كبيرة، فتطورت الابحاث حول استعمال هذه الأشعة، حيث كانت اولى تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات. فبواسطة انعراج هذا النوع من الاشعاعات على الاجسام الصلبة اصبح بإمكان العلماء والمجربين تحديد كل الابعاد التي تتعلق بالبلورت من زوايا وزمر فضائية... إلخ بعدما كان ذلك غير متاح الا شكليا فقط. وفي عام 1912م قدم "فون لاوي Von Laue" مقالة بعنوان "طريقة جديدة لتحليل المواد الكيميائية"، حيث اشار فيها الى ان "...كل مادة بلورية تعطي نمطا محددًا، كما أن نفس المادة البلورية تعطي نفس النمط دائما، وفي خليط من المواد تنتج كل واحدة نمطها بشكل مستقل عن الاخرين". اذن فبواسطة هذه التقنية يمكن معرفة العديد من البنيات البلورية للمواد الصلبة المجهولة والتي نحتاجها في مختلف الاستثمارات الصناعية، فهي تساعد على حل بعض المشاكل التي تعترضها كما هو الحال في مشكل نقل أيونات الاكسجين لذلك خصصنا لهذه التقنية هذا الفصل لمحاولة دراسة وفهم طبيعتها وطريقة انتاجها والاهم من ذلك نظرية انعراجها على البلورات [1]، [2].

**II-3- الأشعة السينية:**

من المؤكد أن الأشعة السينية لا يمكن استشعارها بواسطة حواس الإنسان، كما لا يمكنها تغيير مسارها المستقيم في الفراغ بواسطة المجالات الكهربائية، أو المغناطيسية المعتادة ولكن من الممكن أن تنعرج عن مسارها عند السطح الفاصل بين مادتين مختلفتين أو عند التصادم مع جسيمات أولية مثل الإلكترونات،



c : سرعة الضوء في الفراغ [s/m]  $3.10^8$ .

$\lambda$  : الطول الموجي (Å).

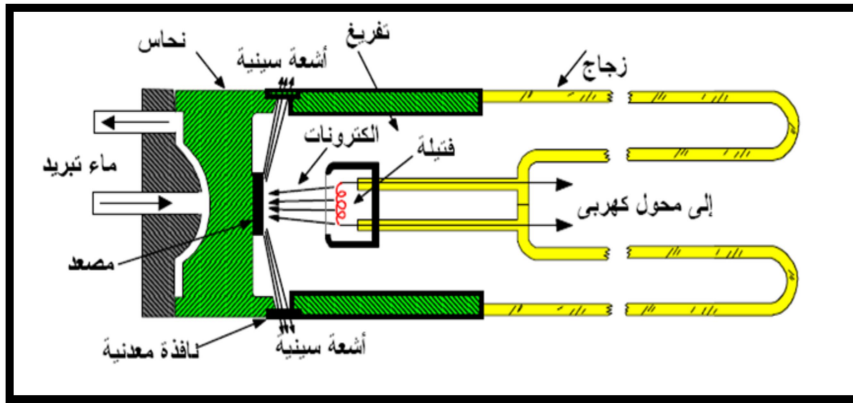
وبإدخال القيم العددية نحصل على علاقة بين الطاقة والطول الموجي [4]:

$$E(\text{ev}) = 12398 / \lambda(\text{Å}) \quad (2-II)$$

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين  $0,5\text{Å}$  إلى  $2,5\text{Å}$  [7].

### II-3-2- مبدأ عملها:

تنتج الأشعة السينية في أنابيب عندما نقوم بقصف هدف معين بالكترونات ذات طاقة بين 10 keV إلى 100 keV كما هو الحال في أنبوبة كوليدج وهي عبارة عن أنبوبة زجاجية مفرغة من الهواء وتتكون من كاثود وأنود، حيث يتكون الكاثود (المهبط) من فتيلة تسخين من التنغستين مثل الموجودة في المصباح الكهربائي، عندما يمر التيار الكهربائي خلال الفتيلة ترتفع درجة حرارتها تدريجياً إلى أن تصل درجة حرارة إنبعاث الإلكترونات من سطحها، أما الأنود (المصعد) هو عبارة عن قرص من مادة كالنحاس مثلاً مشحون بشحنة موجبة تعمل على جذب الإلكترونات المحررة من الكاثود، بالإضافة إلى أنها تتكون من نافذة مصنوعة من البريليوم [9]، [8].



الشكل (2-II): مخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية [8].

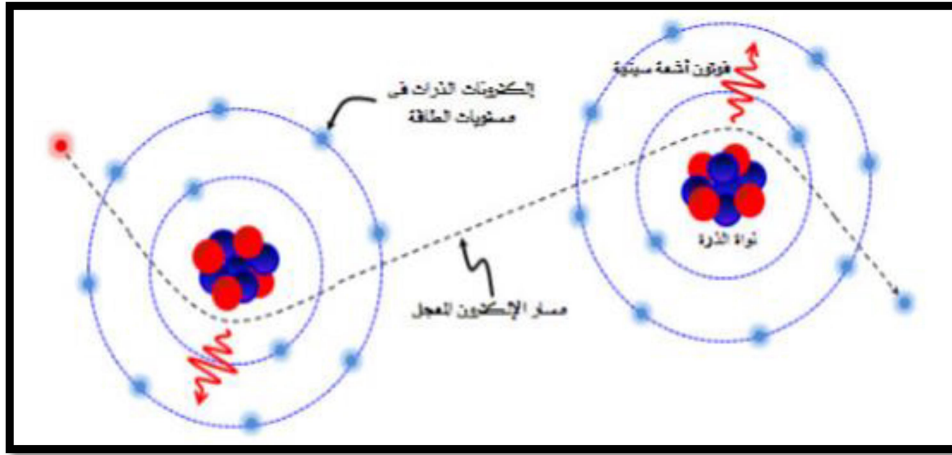
### II-4- أنواع إنبعاث الأشعة السينية من المادة:

توجد آليتان مختلفتان لإنتاج الأشعة السينية من المادة، حيث تسمى الأولى آلية الفرملة نسبة إلى الكلمة الألمانية bremsstrahlung، وتنتج عنها أشعة سينية مستمرة تسمى أيضاً أشعة الفرملة. أما الآلية الثانية فتنتج عنها الأشعة السينية المميزة [22].

#### II-4-1- الطيف المستمر:

تنتج الأشعة السينية المستمرة عندما يحدث تفاعل بين الإلكترونات (المسرعة) مع المجال الكهربائي حول أنوية ذرات مادة الهدف. فينتج عنه انحراف مفاجئ لمسار الإلكترون، وفقدان جزء أو كل طاقته

بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية "الفرملة" كما هو موضح في الشكل (3-II) والطاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ على شكل موجات كهرومغناطيسية طبقا لنظرية ماكسويل العامة لاشعاع الكهرومغناطيسية. وقد يتناقص تسارع الإلكترون الواحد اكثر من مرة على طول مساره في مادة الهدف. وكل تفاعل من هذا النوع قد ينتج عنه فقدان جزء من طاقة الإلكترون او كلها، ومن ثم فان الفوتونات الناتجة قد تمتلك اي مقدار من الطاقة حتى قيمة عظمى تساوي الطاقة الاصلية للإلكترون المعجل، اي ان طاقة الأشعة السينية تكون متصلة ومحصورة في مدى معين، ولذلك سميت "بالاشعة السينية المستمرة". ويعتمد اتجاه انبعاث الفوتون على طاقة الإلكترون ايضا. وكلما زادت طاقة الإلكترون يصبح اتجاه انبعاث الفوتون اقرب الى اتجاه الإلكترون المعجل قبل التأثير بالمجال الكهربائي لبروتونات النواة، لذلك عندما تبلغ طاقة الإلكترون ملايين عدة من الإلكترون فولت، كما يحدث في مجال الجسيمات، تقصف الإلكترونات المعجلة مادة الهدف من جانب واحد فتنبعث الأشعة السينية على الجانب الاخر. اما انابيب الأشعة السينية منخفضة الجهد الكهربائي نسبيا، فتنتقل الأشعة السينية الناتجة في جانب الهدف نفسه، وتكون عادة عمودية على اتجاه شعاع الإلكترونات المعجلة القادمة من الكاثود [11].



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يمثل إنطلاق الأشعة السينية عند انحراف الإلكترون المسرع

عن مساره [12].

## II-4-2- الطيف المميز:

لا تعاني كل الإلكترونات المعجلة التي تقصف مادة الهدف من تناقص تسارع الحركة، نتيجة لإقترابها من أنوية الذرات، ولكن جزءا من هذه الإلكترونات يصطدم بالإلكترونات الداخلية عند سقوط الإلكترونات السريعة على ذرات الهدف هذا السقوط يجعل هذه الإلكترونات تفتلح أحد الإلكترونات الداخلية وقد يغادر الذرة نهائيا فتحصل حالة تأين أو قد يرتفع إلى مدار أكثر طاقة وتحصل حالة التهيج، وفي كلتا الحالتين تكون الذرة متهيجة فتحاول العودة إلى حالة الاستقرار عندما ينزل أحد إلكترونات المدارات العليا (ذات الطاقة العالية) ليملء الفراغ الذي تولد في المدارات الداخلية، ونتيجة لفرق الطاقة بين المدار العلوي والمدار الداخلي تنبعث طاقة بشكل فوتونات للأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (4-II). وهذه الأشعة صفة مميزة لذرات الهدف بحيث إن [13]:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

(3- II)

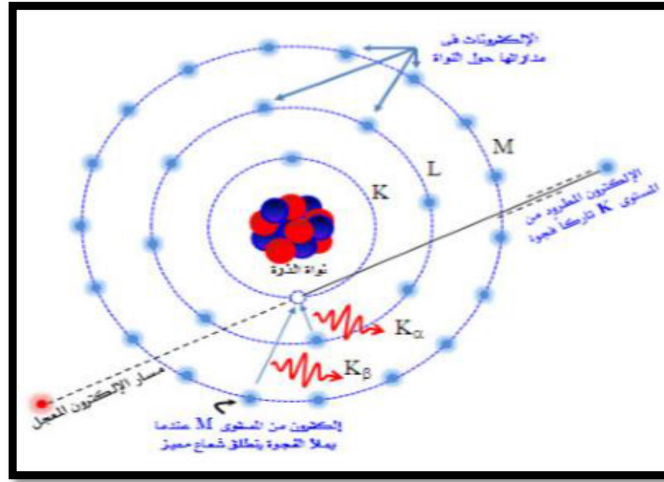
حيث أن:

$h$ : ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد الفوتونات المنبعثة.

$E_2$ : طاقة الإلكترون في المدار الأعلى.

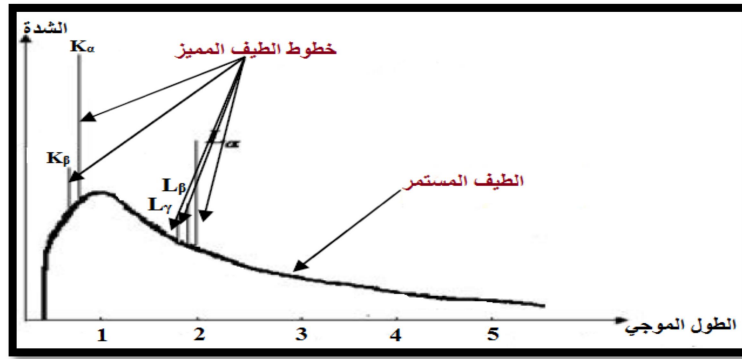
$E_1$ : طاقة الإلكترون في المدار الداخلي.



**الشكل (II-4):** الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية [11].

ولا تشمل عملية عودة الذرة إلى حالة الإستقرار إنتقال إلكترون واحد فقط، وإنما إنتقال مجموعة من الإلكترونات وعندما يهبط إلكترون من المدار L إلى المدار K قد يتكون طيف خطي يسمى  $K_\alpha$  والفراغ الذي تولد في L سوف يملء بأحد إلكترونات المدار M مكونة الطيف الخطي  $L_\alpha$  أما الطيف الخطي الناتج من إنتقال الإلكترونات من المدار M إلى K فيسمى  $K_\beta$ . والطيف الخطي الناتج من إنتقال الإلكترونات من المدار N إلى L فيسمى  $L_\beta$  ومن المدار O إلى L يسمى  $L_\alpha$  ويستفاد من هذا النوع من الأشعة السينية (الأشعة السينية المميزة) في معرفة نوع العناصر [13].

إن التوزيع الطيفي للأشعة X مكون من طيف مستمر (الخط المستمر في طيف الأشعة السينية) و طيف مميز للمادة (الخط المتقطع في طيف الأشعة السينية) كما هو مبين في الشكل الآتي:



الشكل (II-5): طيف الأشعة السينية [14].

إن الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة يتغير بتغير نوع مادة الهدف المستخدم في أنابيب توليد الأشعة السينية [15]، والجدول التالي يعطي بعض الأطوال للخطوط المميزة.

الجدول (II-1): الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعاً في مجال علم البلورات بالأشعة السينية [14].

المصدر (الهدف)		الطول الموجي Å			الحد المشرفي V
	Z	$K_{\alpha_2} - K_{\alpha_1}$	$K_{\beta}$	K limit	/volt
Chromium	الكروم 24	2.2935 - 2.2896	2.0848	2.070	5950
Iron	الحديد 26	1.9399 - 1.9360	1.7565	1.743	7100
Cobalt	الكوبالت 27	1.7928 - 1.7889	1.6208	1.608	7700
Nickel	النيكل 28	1.6616 - 1.6578	1.5001	1.488	8300
Copper	النحاس 29	1.5443 - 1.5406	1.3922	1.380	9000
Molybdenum	الموليبدنم 42	0.7135 - 0.7093	0.6323	0.6198	20000
Tungsten	التنجستن 74	0.2138 - 0.2090	0.1844	0.1783	69500

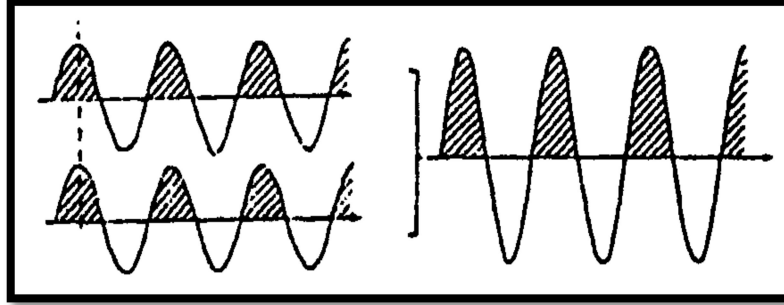
## II-5- انعراج الأشعة السينية:

عموماً تكون المادة عبارة عن متعدد بلورات أي تحتوي على عدد كبير من الحبيبات كل منها يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية  $d_{hkl}$  بدلالة قرائن ميلر (hkl) تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [5].

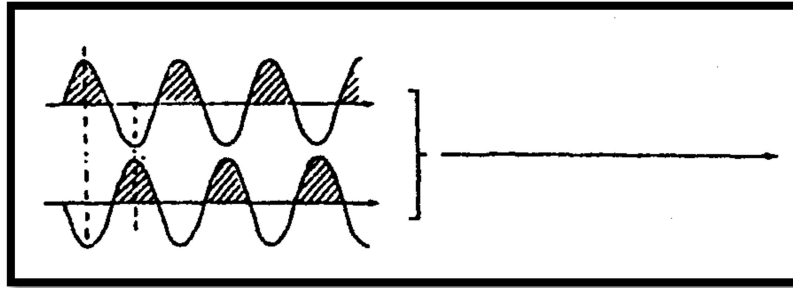
### II-5-1- مفهوم الحيود (الانعراج) الأشعة السينية:

إن الانعراج أو الحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج، وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية، فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي

اضعاف مرات من الطول الموجي فان التداخل يكون بناء ويعطي نقطة مضيئة، واذا كان غير ذلك فان التداخل يكون هداما ويعطي نقطة مظلمة، وتكون المسافة مقدارها  $d$  وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع شرط ان يكون عرض الفتحة مساويا للطول الموجي [7].



الشكل (II-6): اتحاد الطور (تداخل بناء) [14].



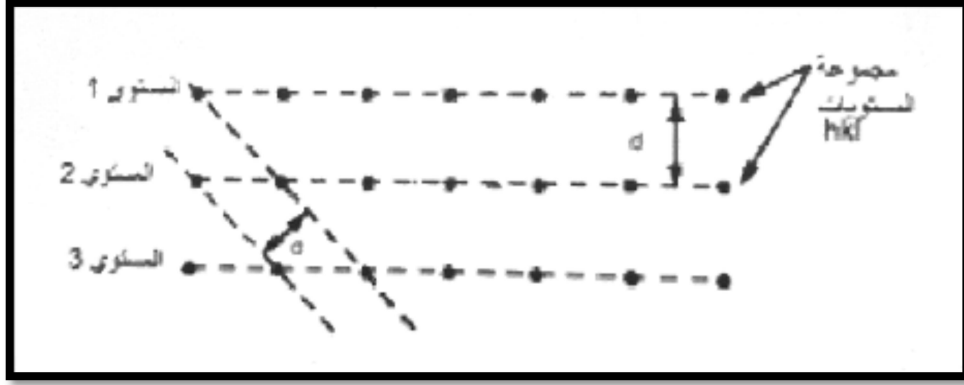
الشكل (II-7): عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام) [14].

### II-5-2- مفهوم المسحوق:

يعرف المسحوق في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، ونتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن، وتكون موزعة بشكل عشوائي [1].

### II-5-3- المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلورة وفق ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم مصطلح الشبكة البلورية (Lattice Crystal)، ويمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات، الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية والشكل (II-8) يوضح ذلك.



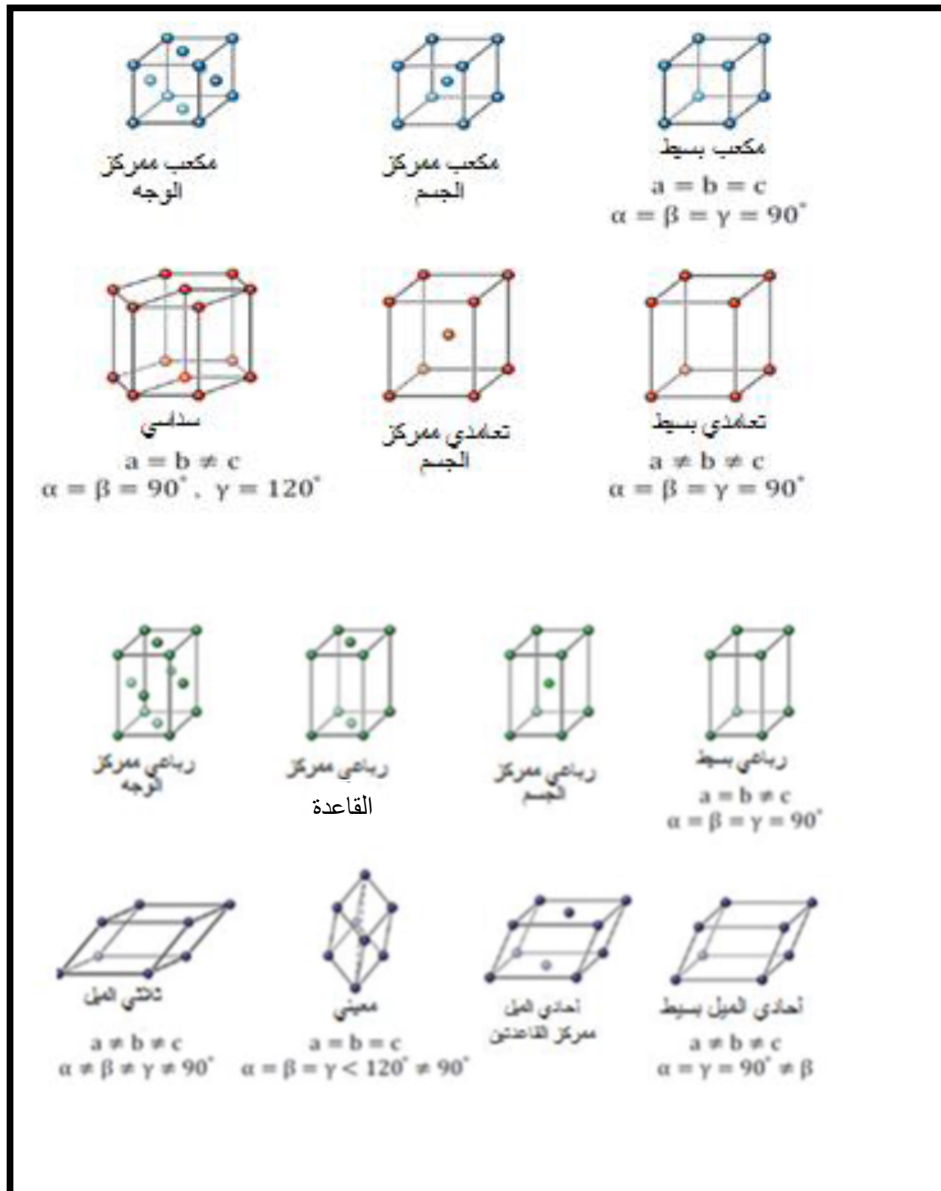
الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [5].

وهناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها تسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [5].

#### II-4-5- لمحة بسيطة عن الشبكة البلورية:

لقد بدأت دراسة الخواص الفيزيائية للحالة الصلبة في ضوء مفاهيم الفيزياء الذرية مباشرة بعد اكتشاف انعراج الأشعة السينية على البلورات، حيث بينت النتائج التجريبية بصورة واضحة ان البلورة تتشكل من ترتيب دوري للذرات وهذا ما جعل الفيزيائيون يهتمون بالنماذج البلورية وتصنيف البلورات حسب خلية الوحدة (Unit cell).

ويقصد بخلية الوحدة ايسط تركيبية اذا ما تكررت في الاتجاهات الثلاثة وفق متجهات الوحدة لكل منها تكونت البلورة، حيث برهن عالم البلورات الفرنسي برافيه (Bravais) انه لا توجد سوى اربع عشر نوعا من الشبكات البلورية وهي:

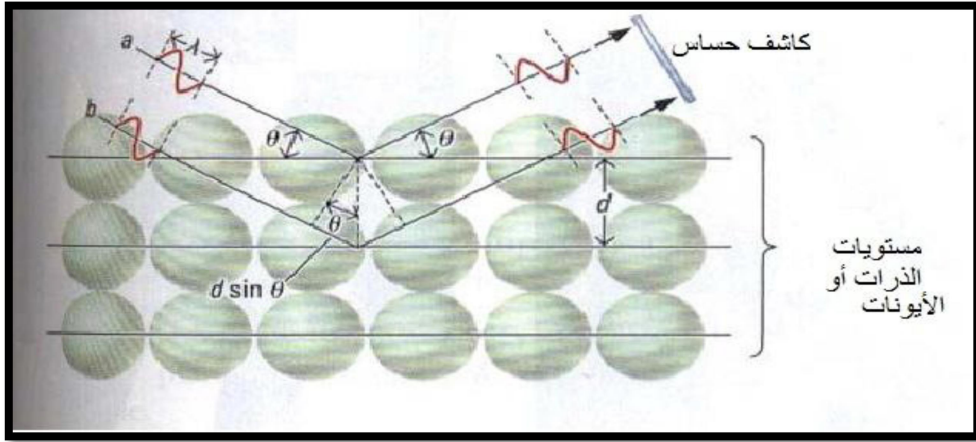


الشكل (9-II): الأنواع الأربعة عشر للشبكات البلورية وفق برايه [1].

## 5-5-II- قانون براغ (Bragg's Law):

إن تفاعل الأشعة السينية مع ذرات البلورة يمكن تفسيره بانتشار أمواج هذه الأشعة بواسطة الكترولونات الذرات، وتداخل الأمواج المنتشرة في مختلف الاتجاهات [17]، لكن في عام 1913م تمكن لورانس براغ (Lawrence Bragg) ووالده وليام هنري براغ (Bragg Henry William) من وضع الشروط الهندسية لانعراج حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، وقد نص القانون على أن "موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاساً منتظماً ويحدث الانعراج من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلاً بناءً" [18]. أي أن شدة الأشعة المنعكسة تكون في اتجاه معين على المستويات المتوازية غير معدومة إذا كانت أمواجها متفقة في الطور، أي كانت فروق المسير بينها مساوية عدداً صحيحاً من طولها الموجي [17]، انظر الشكل (10-II).

ويحدث إنعراج الأشعة السينية ذات الطول الموجي  $\lambda$  فقط عند زاوية خاصة  $\theta$  تعين من خلالها المسافة البينية  $d$  بين المستويات البلورية [5].



الشكل (10-II): قانون براغ [16].

ويتضح من الشكل (10-II) انه لا يمكن رصد الأشعة المنعرجة في الاتجاه الذي يشكل زاوية  $2\theta$  مع اتجاه الأشعة الواردة الا اذا حققت الزاوية  $\theta$  علاقة براغ (Bragg) الآتية:

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

حيث ان:

$n$ : عدد صحيح يسمى رتبة الإنعراج.

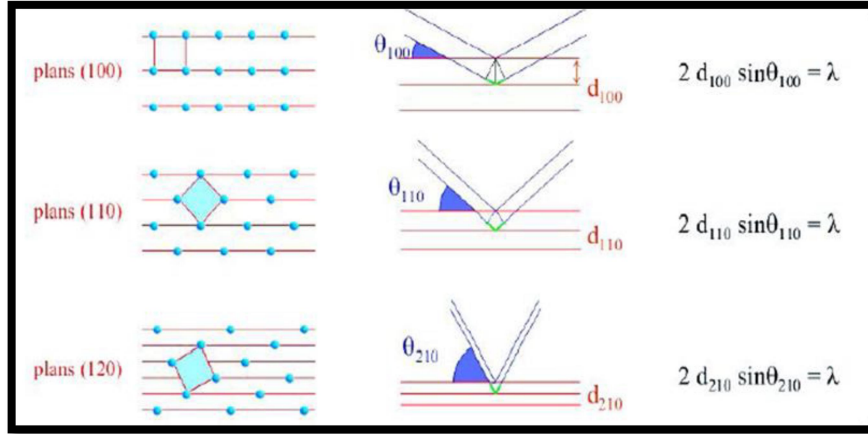
$\lambda$ : الطول الموجي.

$d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية.

$\theta$ : زاوية سقوط الأشعة السينية والتي يمكن استخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الانعراج (الحيود) [14].

إن الطرف الأيسر من هذه المساواة يمثل فرق المسير بين شعاعين منعكسين على مستويين متوازيين متتاليين [17]. ويحدد قانون براغ شروط معينة من بينها أن تكون المتباينة  $(\lambda \leq 2d)$  شرطاً أساسياً لحدوث انعكاسات براغ، وهذا يبين سبب عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري، ويفيد تطبيق معادلة براغ في اتجاه أبعاد خلية الوحدة للشبكة البلورية [6]، [19].

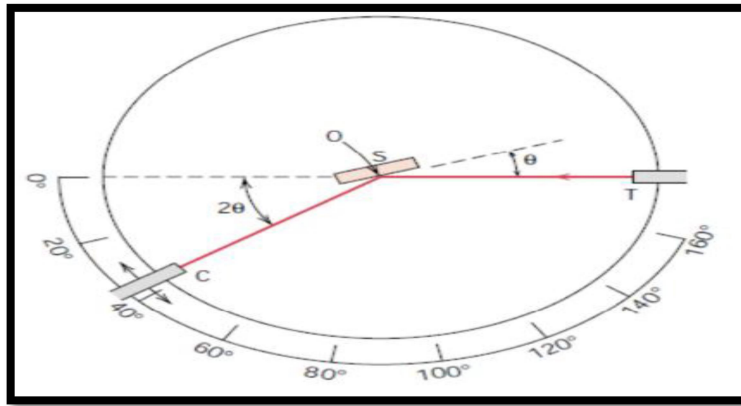
من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية  $d_{hkl}$  لكل مستوي وبالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a، b، c). وكلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية  $d_{hkl}$  كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (II-11): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية  $d_{hkl}$  المحسوبة [20].

## II-5-6- جهاز الانعراج:

يتكون جهاز الانعراج بصفة عامة من اجزاء عدة وهي مصدر الاشعة X، جهاز للحصول على شعاع اولي، حامل للعينة، وحدة للكشف وإجراء عملية العد لقياس شدة الأشعة المنعكسة من العينة. ومن الضروري أيضا وجود وحدة لقياس الزوايا (المنقل أو غونيو متر Goniometer) وذلك لقياس تموضع الشعاع الساقط والعينة واتجاه أشعة الانعراج، ويكون الجهاز مزود بمكشاف للأشعة يلتقط الأشعة المنعكسة [21].



الشكل (II-12): رسم تمثيلي لجهاز الانعراج (T) مصدر الاشعة، S العينة، C الكاشف، O المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف [21].

## II-6- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية:

من المعروف أنه توجد عدة الطرق لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة، وأيضا على طبيعة المعلومات المراد نيلها، وتعتمد الطرق التجريبية المختلفة على تطبيق قانون براغ حيث يجب أن يتوفر مدى متصل من قيم  $\lambda$  و  $\theta$  [2]، [10].

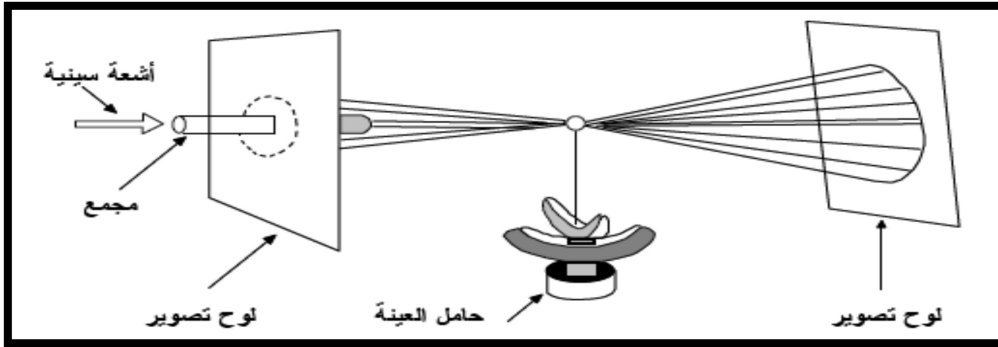
## II-6-1- الانعراج من البلورات الأحادية:

تعرف البلورة الاحادية على أنها التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي إنقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية). أما انعراج الأشعة السينية من البلورات الاحادية هو إحدى الطرق العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري، إذ تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الانعراج بواسطة افلام فوتوغرافية او مناقل بها عدادات لقياس شدة البيانات [14]، [21]. ومن طرق الانعراج من البلورات الأحادية نذكر طريقة لاوي، البلورة الدوارة وطريقة الأفلام المتحركة.

### II-6-1-1- طريقة لاوي:

تستخدم طريقة لاوي في تحديد تناظر واتجاه البلورات الاحادية المعروفة التركيب (بلورات صغيرة تزيد أبعادها عن 1mm) وذلك بتحليل نموذج انعراج الأشعة السينية الناتج. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط الأشعة السينية  $\theta$ ، وتغير الطول الموجي  $\lambda$ ، لتحقيق قانون براغ المعروف. يتم ذلك عن طريق سقوط شعاع ابيض من الأشعة السينية على بلورة أحادية ساكنة (وبالتالي تكون  $\theta$  ثابتة لجميع مستويات البلورة)، كما هو موضح في الشكل (II-13). يتم تثبيت البلورة بحيث يكون لها توجيه ثابت بالنسبة لحزمة الأشعة الساقطة ويتم وضع لوح تصوير (فيلم) أمام البلورة بشكل عمودي على الأشعة الساقطة ولوح تصوير آخر خلفها. يكون اللوح الامامي مثقوبا من المنتصف لمرور الأشعة الساقطة [22].

كما نعلم، يتضمن الشعاع الابيض من الأشعة السينية كل من الطيف الخطي او المميز والطيف المستمر المتولد بواسطة الانبوبة (وبذلك فإن البلورة تتعرض لمدى معين متصل من قيم الاطوال الموجية). تقوم كل مجموعة من المستويات المتوازية بعكس (عرج) فوتونات الأشعة السينية ذات طول موجي معين والتي تحقق قانون براغ لزاوية سقوط ثابتة [8].

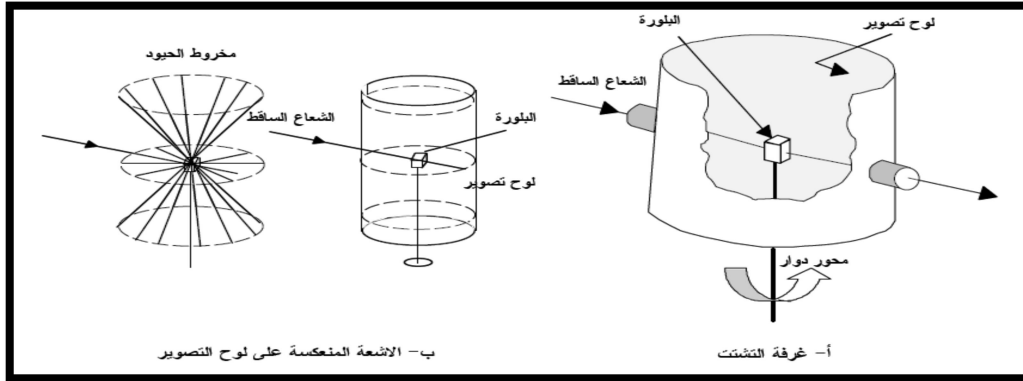


الشكل (II-13): الترتيب التجريبي لانعراج الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوي [8].

### II-6-1-2- طريقة البلورة الدوارة:

في هذه الطريقة تدور بلورة أحادية حول محورها داخل فيلم اسطواني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X وحيدة اللون ذات الطول الموجي  $\lambda$ . إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير

الزاوية بين المستويات البلورية وحزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج  $\theta$  التي تحقق قانون براغ [23].

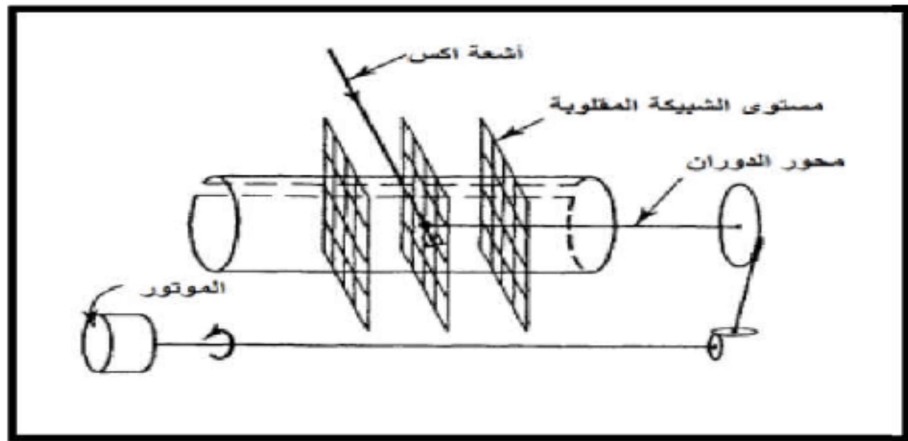


الشكل (II-14): رسم تخطيطي لتجربة البلورة الدوارة، (أ) غرفة التشتت و (ب) الأشعة المنعرجة على لوح التصوير [8].

### II-6-1-3- طريقة الأفلام المتحركة:

يوضح الشكل (II-15) طريقة الفيلم المتحرك الذي يعود إلى فايزنبرغ (Weissenberg) وهي تختلف عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط، حيث تستخدم حواجز أسطوانية توضع بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة الا التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي تكون خطا واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل أسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

يتم تجميع الانعكاسات على الفيلم أثناء دوران البلورة بزاوية  $180^\circ$  وتحريك حامل الفيلم بحيث تكون حركة البلورة والفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فإن جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد أي المكونة لخط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله [14].

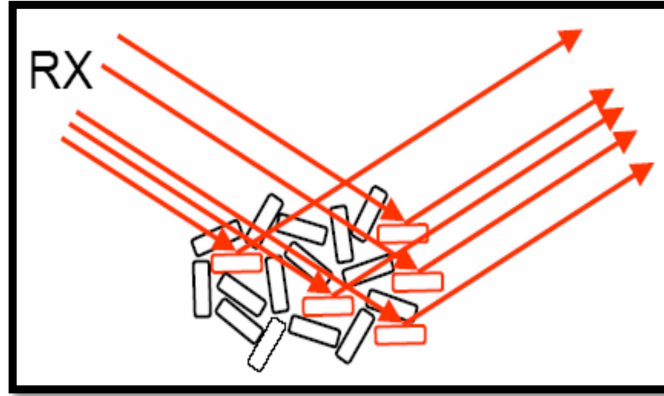


الشكل (II-15): تركيب تجريبي يوضح كاميرا فايزنبرغ [14].

## II-6-2- طريقة الانعراج من المساحيق:

بعض المواد يصعب إيجادها على هيئة بلورات أحادية وان كانت مواد متبلورة بل توجد على شكل مسحوق.

يمكن اعتبار الانعراج من المساحيق من اكثر الاساليب شيوعا عندما يتم سحق المواد الى مسحوق ناعم وهو امر ممكن دائما تقريبا، والحصول على معلومات مفيدة من انعراج الاشعة السينية يتطلب القدرة على التحكم وقياس العلاقات الزاوية بين الاشعة الواردة والمنعرجة، ونظرا للطول الموجي الثابت والاتجاه العشوائي للمستويات البلورية تكون كل مستويات الانعراج متاحة أنظر الشكل (II-16).

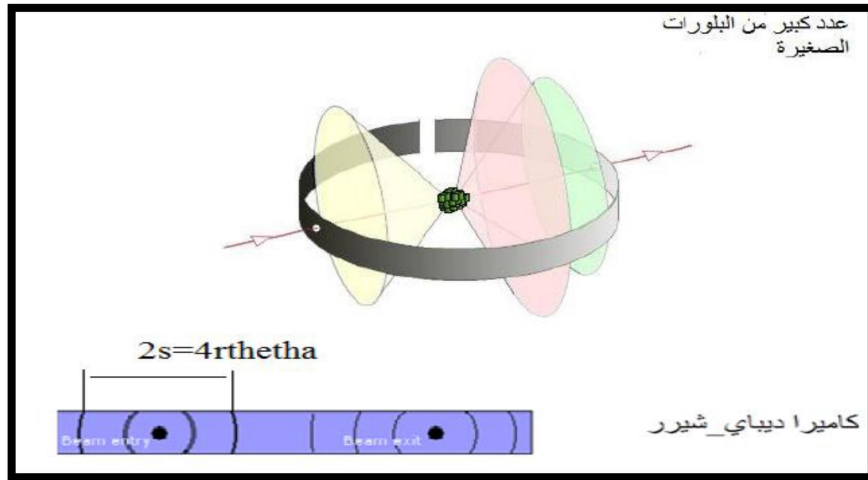


الشكل (II-16): التوجيه المفصل للحبيبات [4].

وهناك عدة تركيبات هندسية مختلفة تعتمد في مبدأ عملها على تصوير إنعراج المواد (مسحوق) ومن بينها تلك المتوفرة في طريقة ديبياي شيرر، وجهاز الإنعراج الآلي [4].

## II-6-2-1- آلية ديبياي- شيرر:

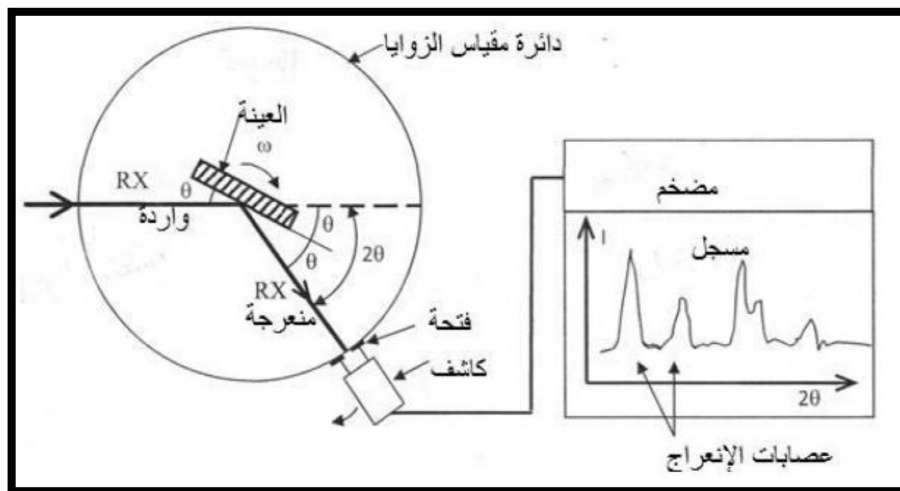
كان ديبياي قد إخترع عام 1916م جهازا يعتمد على طريقة التحليل البنائي للمواد البلورية التي على شكل مسحوق بواسطة أشعة X، واشترك معه في هذا بول شيرر واطلق على هذه الطريقة اسم طريقة ديبياي-شيرر. وتعتمد هذه الطريقة على وضع مسحوق في طريق حزمة أشعة أحادية الطول الموجي. وبما ان المسحوق يحتوي على بلورات صغيرة اتجاهاتها موزعة عشوائيا كما ذكرنا سابقا، فإن كل مستويات الانعراج متاحة لكي يحدث الانعراج ويكون لكل مجموعة من المستويات مخاريط من الاشعة المنعرجة والتي تسجل في فيلم على شكل مجموعة من الدوائر. وبتحليل أنصاف أقطار هذه الدوائر والزوايا  $\theta$  يكون من الممكن تحديد معاملات ميلر (hkl) لأي انعكاس محدد ويساعد هذا على حساب المسافات الذرية الفاصلة وذلك بمعرفة طول موجة الاشعة المستخدمة [24]، [10].



الشكل (II-17): رسم توضيحي لطريقة ديبياي شيرر [25].

## II-2-2-6- جهاز الانعراج الآلي:

إن مبدأ عمل هذا الجهاز هو نفسه مبدأ عمل طريقة ديبياي-شيرر، حيث يتكون هذا التركيب من أنبوية لإنتاج الأشعة X أحادية الطول الموجي، كاشف الأشعة ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، حيث يكون دوران هذا الأخير مصحوبا أوتوماتيكيا بدوران العينة حول محور عمودي على مستوى الرسم. أي أنه لما يدور الكاشف بزاوية معينة فإن العينة تدور بنصف تلك الزاوية. عند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم ينعكس لتكون أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي  $2\theta$  بالتقاطها وبقياس شدة الإشعاع X بدلالة الزاوية  $2\theta$  المتشكلة من حزمة هذه الأشعة. تسمى المنحنيات المتحصل عليها بمخططات انعراج (Diffractograms) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة الزاوية  $2\theta$  أو  $(d_{hkl}, I)$  أو  $(2\theta, I)$ ، حيث تتم عملية القياس بواسطة عداد خاص [5].



الشكل (II-18): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج الآلي من المسحوق [5].

## II-7- كاشفات الأشعة السينية:

### II-7-1- الشاشة الفلورية:

من المعروف ان الاشعة السينية لا ترى مباشرة بالعين المجردة الا انه يمكن أن نراها بفضل "ظاهرة الفلورة". فعندما تسقط الاشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك ZnS فان هذه الاخيرة تصدر ضوءا مرئيا، تستخدم لتحديد مواقع حزم الاشعة أثناء عملية ضبط الاجهزة [14].

### II-7-2- الاغشية الفوتوغرافية:

تستخدم لتحديد مواقع وشدة الخطوط في انماط الانعراج، وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة AgBr، فإذا وقع عليها فوتون من الاشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة  $Ag^+$  إلى ذرة فضة متعادلة، فتكون صورة دائمة لنمط الانعراج في المستحلب [14].

### II-7-3-العدادات:

تستخدم العدادات للتجارب الكمية، نذكر منها [14]:

#### II-7-3-1- عداد جيجر

يتم إنشاء فرق كمون بين الأنود والكاتود، مما يخلق مجالاً كهربائياً شديداً بالقرب من الأنود. الفوتون X الذي يدخل إلى غرفة العداد يقوم بتأيين ذرة من الغاز الذي يملأها وبالتالي سيحرر إلكترونًا، يسرع هذا الإلكترون بواسطة المجال الكهربائي المطبق ليقوم بدوره بتأيين ذرة من معدن السلك الذي يصنع منه الأنود، ويطلق إلكترونًا جديدًا. يمكن الإلكترون المحرر أن يؤين بدوره ذرة أخرى في الأنود، إلخ. يتسبب المجال الكهربائي في تسارع هذه الظاهرة، مما يؤدي إلى تفريغ كهربائي بين القطبين. وبالتالي فإن الفوتون X المفرد يسبب تقريبًا كهربائياً وفي هذه الحالة سيتم احتساب عدد التفريغات.

#### II-7-3-2- العداد التناسبي:

المبدأ هو نفسه بالنسبة لعداد جيجر ولكن فرق الجهد المطبق في هذه الحالة يكون اضعف. لا يكون الإلكترون المنبعث من ذرة الغاز المؤين نشطاً بما يكفي لتأيين ذرة من مادة الأنود. نقوم ببساطة بقياس الشحنة الكهربائية التي ينقلها الأنود والتي تتناسب مع الفوتونات X.

#### II-7-3-3- عداد الوميض

يتم تجميع الفوتونات X على بلورة يودات الصوديوم NaI. تحت تأثير الفوتونات، تصدر البلورة إشعاع فلورة في النطاق المرئي. يتم قياس هذا الإشعاع بواسطة خلية كهروضوئية ويتم تضخيم الإشارة التي تم الحصول عليها.

من الناحية العملية، بالنسبة للقياسات الكمية، يتم استخدام عدادات أو الوميض، أما عدادات جيجر فتستخدم بشكل أساسي للكشف عن الإشعاعات.

**الخلاصة:**

تم التطرق في هذا الفصل إلى أهم التقنيات المستعملة في علم البلورات والتي هي طريقة إنعراج الأشعة السينية والتي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنية البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها أحادية البلورة والمسحوق. وفي هذا السياق تطرقنا في البداية إلى طبيعتها وطريقة إنتاجها والأطراف المميزة لها، ثم مبدأ إنعراجها على البلورات وعلى المساحيق التي تعتمد على قانون براغ، فتعرضنا إلى مفهوم الإنعراج وبعض الطرق التجريبية للإنعراج، وفي الأخير تطرقنا إلى بعض كاشفات الأشعة السينية.

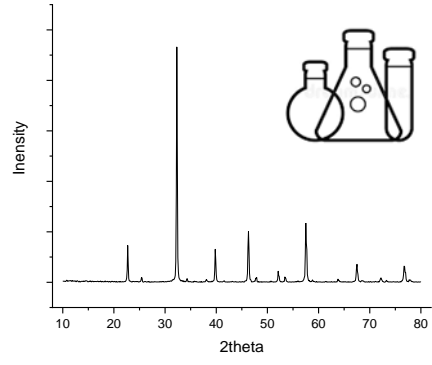
وهذا النوع من التقنيات سنقوم بتطبيقها في الفصل الموالي على المركبات المدروسة باستخدام برنامج المحاكاة "Rex - Powder ractiondiff" من أجل تحديد البنية البلورية لهاته المركبات.

## قائمة المراجع

- [1] م. خضير، "دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للأنيونات  $O^{2-}$  في المركب  $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2018).
- [2] L. Chekour, "éléments de diffraction des rayons x", travaux pratiques, université mentouri de constantine, Algérie (2012-2013).
- [3] أ. د. محمود نصر الدين، "الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها"، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، (2008).
- [4] س. تامة، "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب  $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).
- [5] س. بضيف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2012).
- [6] أ. د. يسرى مصطفى، فيزياء الحالة الصلبة، الجزء الأول، منشورات دار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر، ليبيا، (2007).
- [7] ل. صبتي، " تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب  $SrFeO_{\delta+2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2019).
- [8] مصطفى يوسري، "الباب الخامس – حيود الأشعة السينية في البلورات- 5"، جامعة المنصورة، مصر، (2016).
- [9] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", mémoire magister en chimie, université mentouri Constantine, Algérie (2010).
- [10] س. حريز بالقاسم، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق المركب من  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2013).
- [11] د. صالح محمد متولي، " الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، الرياض، المملكة العربية السعودية، (2015).
- [12] فخري إسماعيل، مقدمة في الفيزياء الحديثة، الدار العربية، (2000).
- [13] ط. غذاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر و التوزيع، القاهرة مصر، (2008).
- [14] ع. نعيمة، م. سليمان، " علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2005).
- [15] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب  $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2018).

- [16] ف. عوض، ع. الزغبي " الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق، (2013 – 2014).
- [17] م. العيد مشري، "دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة وعلى ناقليته الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية"، أطروحة دكتوراة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2017).
- [18] ك. بن ساري، ز. عزاوي، "تأثير الخطأ التجريبي في حساب حجم الحبيبات باستعمال الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2017).
- [19] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", Printed in the United States of America, edition th8 (2005).
- [20] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيرى، " سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، القاهرة، مصر، (2005).
- [21] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب  $Sr FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2014).
- [22] ي. فائزي، "دراسة الخصائص الفيزياء – إيكولوجية لمركبات البراونمليريت ( $0 < X \leq 0.3$ )  $Ca_{1-X} Sr_X FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2019).
- [23] ع. ع. داخل، "تمرينات محاولة في فيزياء الجسم الصلب"، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر، (1988).
- [24] م. نصيرة، "إستعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب  $CaFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2012).
- [25] M. Bieringer, "Neutron powder diffraction", 10th canadian neutron summer school, university of manitoba, Canada (2009).

# الجزء العظمي



# الفصل الثالث

تحضير و دراسة البنية البلورية

للعينات  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$

( $x=0,0.1,0.2$ )

## III-1- مقدمة:

تعد معرفة البنية البلورية احدى أهم المراحل في العديد من المجالات وبمعرفة البنية البلورية، وتحديد موقع الذرات في الفراغ، أصبح بالمقدور وصف الجسم البلوري من وجهة نظر كيميائية كتحديد ماهية الروابط بين الذرات و الجزيئات، كما أصبح المجال مفتوحا أمام المختصين في دراسة الجسم الصلب لربط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الصلبة ببنيتها البلورية [1].

إذن فالتحليل و وصف بنية المادة كان لابد من استخدام تقنيات وطرق تحليل عديدة اخترنا منها تقنية انعراج الأشعة السينية لأنها طريقة مرنة وغير متلفة للمادة بالإضافة الى توفرها في مخبرنا.

ولقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطور أجهزة الانعراج الآلية وبرامج محاكاة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج [2] Fullprof، [3] GSAS، وبرنامج Rex powder diffraction [4] والذي سيتم استخدامه في هذا الفصل لدراسة البنية البلورية للمركب بالاعتماد على طريقة ريتفيلد (Rietveld) لتحسين البيانات.

وسوف نتطرق في هذا الفصل إلى خصائص بعض المواد الأولية المستعملة وكيفية تحضير العينات، ودراسة خصائص المركبات المتحصل عليها من خلال تحليلها بواسطة انعراج الأشعة السينية X-ray.

## III-2- خصائص المواد و الأدوات الأولية المستعملة في تحضير العينات:

- ❖ **الأسيتون:** (Sigma-Aldrich, 99.97% Acetone) يعرف أيضا بالبروبانول أو كيتون ثنائي الميثيل أو 2-بروبانول أو بيثا كيتو بروبانول أما بالنسبة لصيغته الكيميائية فهي  $COCH_3$   $CH_3$ ، بحيث أن هذا الأخير هو عبارة عن مركب كيميائي عضوي ينتمي لعائلة الكيتونات ويعتبر أبسط ممثل لهذه العائلة. والأسيتون هو سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة انصهاره هي  $90.4^\circ C$  - ودرجة غليانه هي  $56.53^\circ C$  [1].
- ❖ **حمض النيتريك أو حمض الآزوت (Nitric Acide):** هو حمض معدني قوي صيغته الكيميائية  $HNO_3$ ، شديد التآكل، سام، له القدرة على إحداث حروق خطيرة عديم اللون في حالة نقاوته، يميل لون العينة إلى الأصفر نتيجة تراكم أكسيد النتروجين ودرجة الانصهار له هي  $42^\circ C$  أما درجة الغليان فهي  $83^\circ C$  [1].
- ❖ **حمض السيتريك (Citric Acid):** هو حمض عضوي ضعيف من الصيغة  $C_6H_8O_7$  نقطة انصهاره  $153^\circ C$  و نقطة غليانه  $175^\circ C$  [1].
- ❖ **ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك Ethylene Diaminete Tra Acetate (EDTA):** وهو مركب كيميائي من فئة الأحماض الكربوكسيلية  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  نقطة الانصهار له  $237^\circ C$ - $245^\circ C$  [5].
- ❖ **الماء المقطر**
- ❖ **الميزان:** لقياس كتلة المساحيق تم استعمال ميزان حساس من نوع OHAUS والذي تصل قيمته القسوى إلى 120 غ ودقته إلى  $10^{-4}$  غ.

- ❖ **الفرن الكهربائي:** تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي حراري من نوع Nabertherm مزود بإمكانية البرمجة من نوع Kanthalapm لسرعة التسخين و درجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية.
- ❖ **جهاز الخلط المغناطيسي:** تتم عملية الخلط المغناطيسي بجهاز من نوع AREX ذو درجة تسخين قصوى تصل إلى حوالي  $350^\circ\text{C}$ .

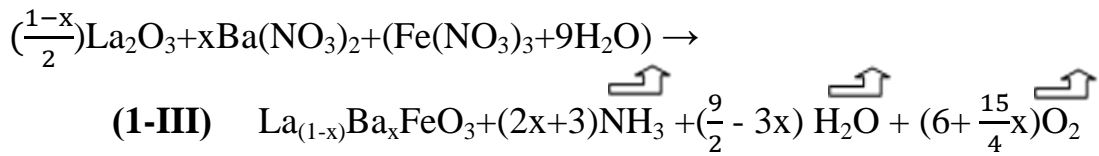
### III-3- تحضير العينات:

تم الحصول على عينات للمركبات الثلاثة  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) المراد دراستها على شكل مسحوق بواسطة طريقة المحلول الهلامي، حيث قمنا بوزن كميات متكافئة من نترات الباريوم  $Ba(NO_3)_2$ ، نترات الحديد  $(Fe(NO_3)_3+9H_2O)$  وأكسيد اللانثانايوم  $La_2O_3$  حيث يتم وضع هذه المقادير في بيشر مع 80ml من الماء المقطر و 20ml من محلول حمض النتريك  $HNO_3$  المركز (63%)، ثم يتم خلط المحلول باستعمال جهاز الخلط المغناطيسي تحت درجة حرارة  $60^\circ\text{C}$  لمدة 20 ساعة.

ثم نضيف إلى هذا المزيج كميات متكافئة من حمض الستريك و EDTA كما يتم كذلك إضافة محلول من الإيثيلين جليكول بواسطة سحاحة لتبدأ عملية المعايرة ثم نقوم برفع درجة الحرارة تدريجيا حتى الوصول إلى  $120^\circ\text{C}$  ويترك المزيج إلى أن يتشكل الهلام.

بعد أن يتشكل الهلام نرفع في درجة الحرارة إلى  $300^\circ\text{C}$  إلى غاية الاحتراق التام حيث يتم وضع العينة في المجفف على درجة حرارة  $150^\circ\text{C}$  لمدة 10 ساعات، وطحنها في الهاون حتى تصبح على شكل مسحوق، يتم بعدها وضع المسحوق في الفرن تحت درجة حرارة  $600^\circ\text{C}$  لمدة 20 ساعة وذلك لِكلسنته، ثم يطحن المسحوق من جديد بعد استخراجها من الفرن ويوضع في آلة التقريص (pelletizing) ذات قطر داخلي يساوي 13mm لمدة 10 دقائق تحت ضغط قدره  $5\text{tonnes/cm}^2$  كما يوضح الشكل (III-1)، ثم توضع هذه الأقراص في فرن تحت درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  لمدة 20 ساعة وأخيرا يتم طحن العينة ثم تعريضها للأشعة السينية، حيث تكرر هذه العملية ثلاثة مرات.

ويوصف التفاعل وفق المعادلة الكيميائية التالية:





- 1- حساب كتل العينات 2- تحضير المقادير 3- وزن المقادير 4- إذابتها مع حمض النترريك والماء المقطر حتى التجانس



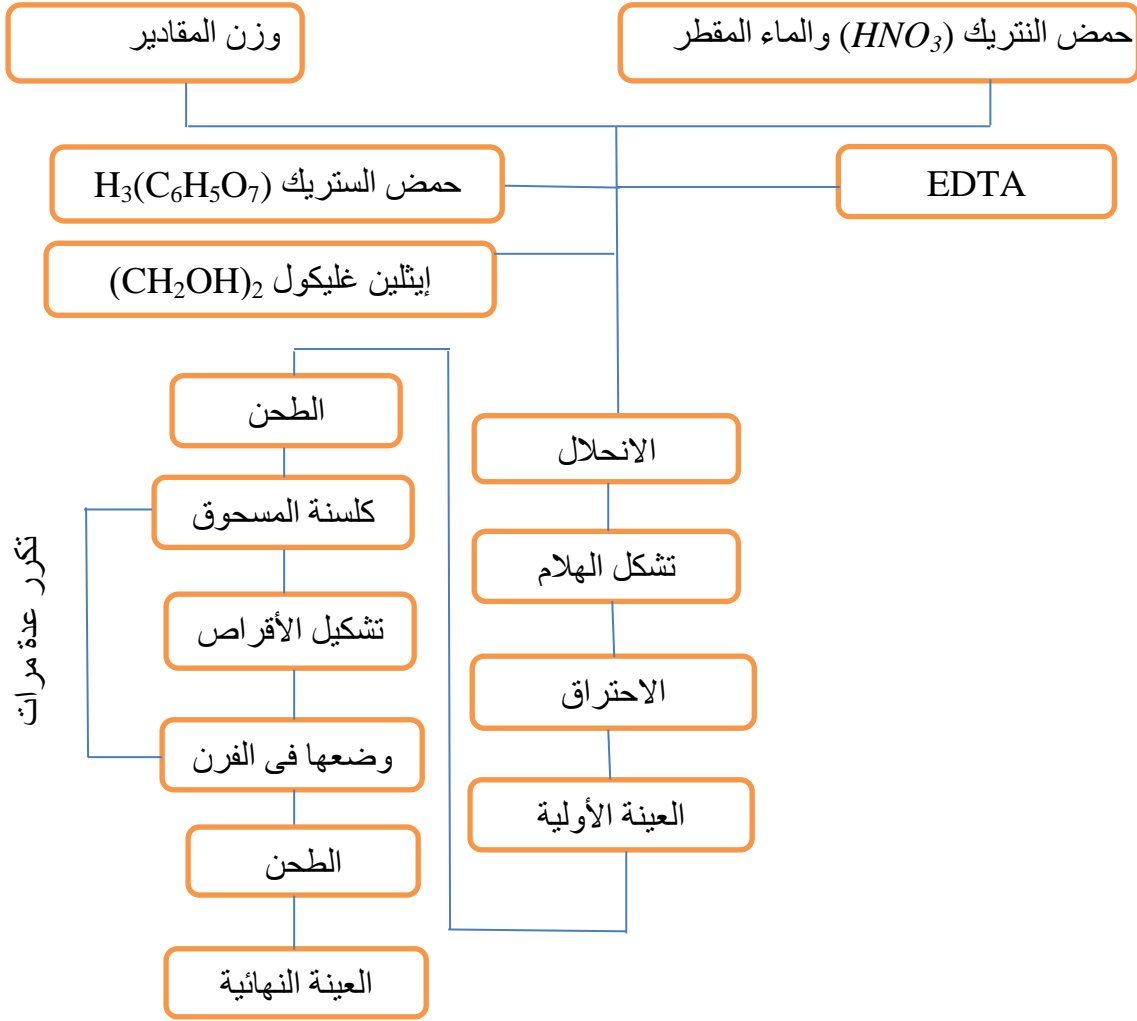
- 5- إضافة لها كل من (A-C)، (E-G) و (EDTA) 6- العينة بعد ما أصبحت هلام 7- احتراق الهلام المتشكل 8- طحن العينة بعد التجفيف



- 9- وضع العينة في الفرن 10- شكل العينة بعد استخراجها من الفرن 11- عملية تقريص العينة 12- الأقراص المتحصل عليها

الشكل (1-III): خطوات تحضير عينات المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ).

و نلخص في الشكل (III-2): جميع المراحل التي مرت بها عملية تحضير العينات المدروسة بطريقة محلول هلام.



الشكل (III-2): مخطط تحضير العينات بطريقة محلول-هلام.

### III-4- دراسة عينات المركبات $La_{1-x}Ba_xFeO_3$ ( $x=0,0.1,0.2$ )

بواسطة انعراج الأشعة السينية:

#### III-4-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي:

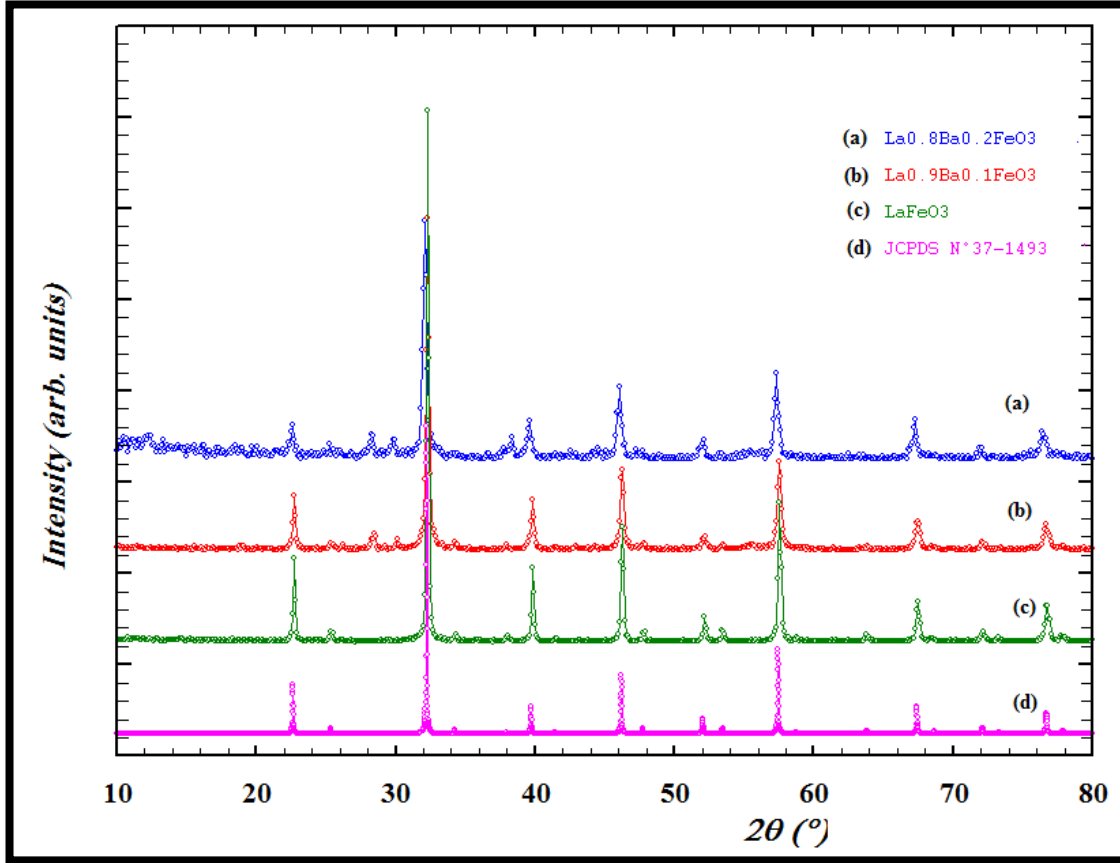
تعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر شيوعاً والأكثر إستعمالاً لتحديد بنية المركبات غير العضوية. ومن أجل الحصول على مخطط الإنعراج التجريبي للمركبات المدروسة  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) توضع كمية من هذا الأخير على شكل مسحوق محضر بطريقة محلول-هلام في جهاز الانعراج الآلي من نوع *PROTO AXRD Benchtop* ذو التركيبة  $2\theta - \theta$  كما يوضح الشكل (III-3)، حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس  $K\alpha$  ذات الطول الموجي  $\lambda_{K\alpha} = 1.54251 \text{ \AA}$  على العينات، ثم تسجل النتائج في مخططات انعراج (*Diffractograms*) على شكل ملفات إلكترونية.



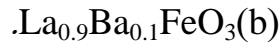
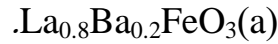
الشكل (III-3): جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop المستعمل في دراسة العينات.

### III-4-2- مخططات انعراج الأشعة السينية:

بتعريض العينات المحضرة سابقا للأشعة السينية نتحصل على مخططات الانعراج، بحيث تكون هذه المخططات على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة (I) بدلالة الزاوية ( $2\theta$ ) كما هو موضح في الشكل (III-4).



الشكل (III-4): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول-هلام عند  $800^{\circ}\text{C}$ :



بالإضافة لـ  $\text{LaFeO}_3(\text{d})$  وفق الوثيقة JCPDS No. 37-1493.

نلاحظ من خلال الشكل (III-4) الموضح للمركبات الثلاثة المتحصل عليها بطريقة محلول-هلام عند  $800^{\circ}\text{C}$ .

- وجود تطابق تام بين المنحنى النظري والتجريبي للمركب  $\text{LaFeO}_3$ .

- وجود قمتين إضافيتين توافقتان مع المواضع  $2\theta = 28.42^{\circ}$  و  $2\theta = 30.01^{\circ}$  بالنسبة للمركب  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ .

- وجود ثلاث قمم إضافية توافقت مع المواضع  $2\theta = 28.27^{\circ}$ ،  $2\theta = 29.86^{\circ}$  و  $2\theta = 38.4^{\circ}$  بالنسبة للمركب  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ .

**III-4-3- معالجة البيانات:**

من الواضح أن البنية البلورية للمركب البروفسكيتي  $LaFeO_3$  المنتمي لمركبات أحادية الطور والذي يتبلور في الزمرة الفضائية  $Pbnm$  ، هو الذي يشكل في الأساس تكوين المركبات ذات الصيغة العامة  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ). وسنستعمل هنا طريقة ريتفيلد (Rietveld) من أجل تحديد البنية البلورية لهذه المركبات.

**III-4-4- تحسين نتائج الانعراج بطريقة Rietveld:**

في عام 1969م قام العالم هوغو ريتفيلد (Hugo Rietveld) بوضع تقنية لاستخدامها في توصيف بنية المواد البلورية انطلاقا من انعراج النيوترونات و الأشعة السينية على المساحيق. و تعتبر طريقة ريتفيلد "Rietveld" احدى أهم الطرق لتحديد وسائط خلية الوحدة من مواقع القمم وهي تساعد في تفسير نموذج طيف انعراج الأشعة السينية (Diffraction) على العينات المدروسة، وتعتمد في تحليلها على الفرق بين منحني النموذج النظري والمنحني التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج [6]، ولكي يحدث التوافق بين المنحنيين يجب أن يتقارب معامل التوافق (GoF) من الواحد الصحيح و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$GoF = R_{wp} / R_{exp} \quad (2-III)$$

حيث:

$R_{wp}$ : عامل موثوقية الشكل المظهري الموزون (*Weighted Profile Reliability*) الذي يعطى بالعلاقة الآتية [6]:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2 w_i^2}{\sum_i (y_{oi})^2} \quad (3-III)$$

$y_{oi}$ ،  $y_{ci}$  الشدة المحسوبة و الملاحظة على التوالي.

$W_i$ : عامل التوزين *Weighting* لنقطة  $i$  ويتم حسابه عند تلك النقطة بالعلاقة  $W_i = \frac{1}{y_{oi}}$

و  $R_{exp}$ : عامل الموثوقية المتوقع (*Expected Reliability Factor*) اذا كانت الشدة الخلفية عالية فإن قيمة  $(R_{wp})$  تصبح كبيرة تلقائيا وللحصول على قيمة مثالية فإن  $(R_{wp})$  يجب ان تقترب من عامل الموثوقية المتوقع الذي يعبر عنه بالعلاقة الآتية: [6]

$$R_{exp} = [(N-P) / \sum_i w_i (y_{oi})^2]^{1/2} \quad (4-III)$$

$N$ : عدد النقاط في طيف انعراج المسحوق الملاحظ .

$P$  : عدد الوسائط المحسنة.

هناك كذلك  $R_p$  عامل موثوقية الشكل الجانبي (*Profile reliability factor*) الذي يعطى بالعلاقة الآتية:

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i Y_{oi}} \quad (5-III)$$

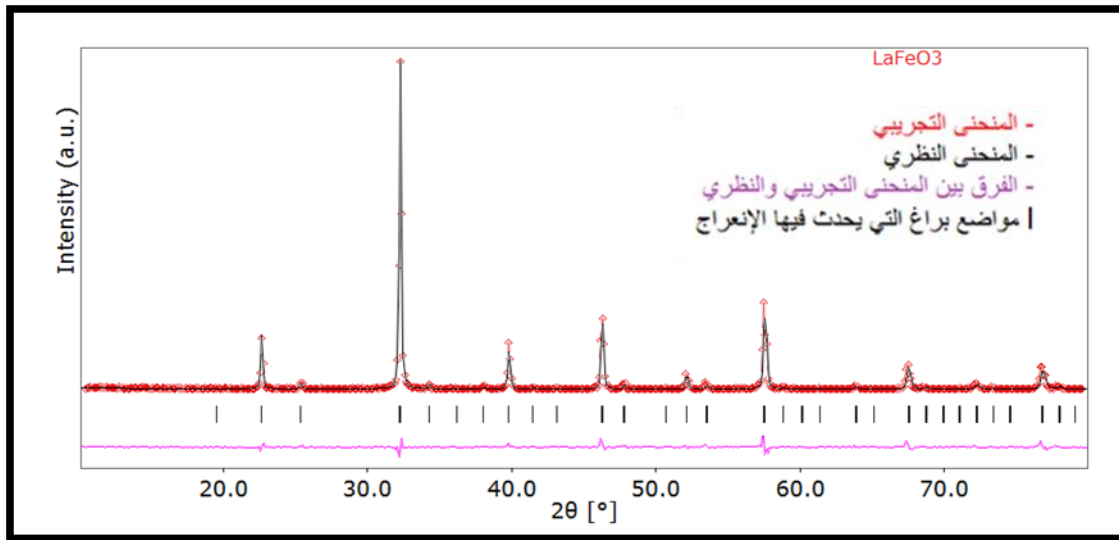
ففي هذه الدراسة اعتمدنا على الفرضية البنيوية المتضمنة تبلور المركبات في الزمرة متعامدة المحاور أو المعينية المستقيمة Pbnm كنقطة انطلاق لعملية تحسين المركبات نظرا لظهور الانعكاسات  $h+k+l=2n+1$  المميزة لشبكة برافي من نوع P.

### III-4-5- عملية تحسين المركبات $La_{1-x}Ba_xFeO_3$ ( $x=0,0.1,0.2$ )

لقد تم الاعتماد في عملية التحسين على مخططات الانعراج للمركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) التي أعطت لنا نتائج جد مُرضية ونظرا لتحقيق الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين لـ "Rietveld"، والذي يتمثل في تحقيق التطابق بين المنحنى النظري و المنحنى التجريبي، و سنقوم فيما يلي بتفصيل النتائج التي حصلنا عليها في كل حالة.

#### III-4-5-1- مركب $LaFeO_3$ :

إن الشكل أدناه (الشكل 5-III) يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب  $LaFeO_3$  المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين .



الشكل (5-III): نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب  $LaFeO_3$  بعد عملية التحسين.

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pbnm وجود تطابق جيد جدا بين النموذجين النظري و التجريبي، وتم رصد النتائج في الجدولين (1-III) و(2-III).

الجدول (III-1): عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب  $LaFeO_3$  في الزمرة  $Pbnm$ .

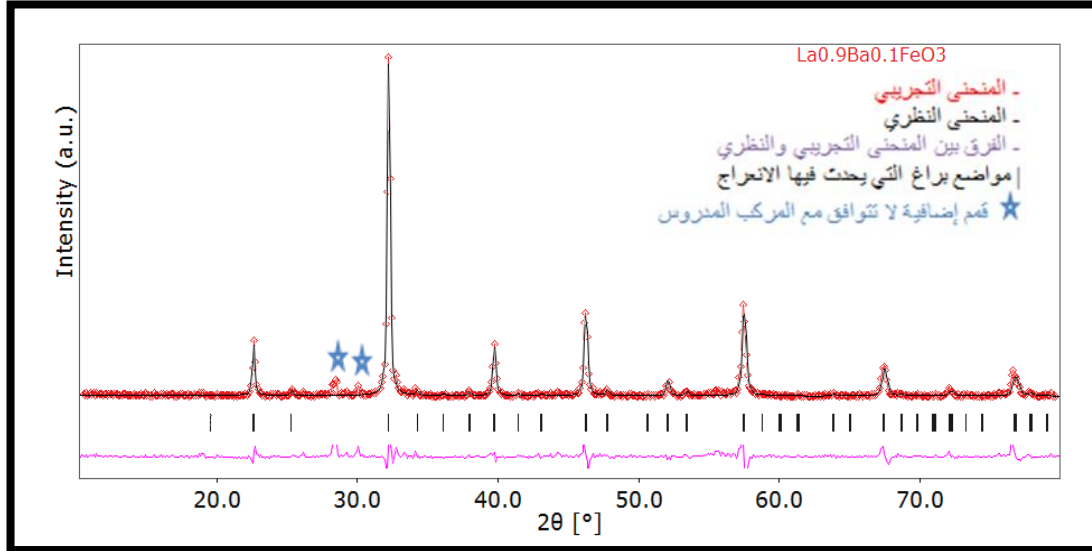
<b>R<sub>WP</sub>(%)</b>	25.70
<b>R<sub>p</sub>(%)</b>	13.44
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	20.70
<b>GoF</b>	1.24
<b>a (Å)</b>	5.55567
<b>b (Å)</b>	5.56707
<b>c (Å)</b>	7.85298

الجدول (III-2): مواقع الذرات في المركب  $LaFeO_3$  بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $Pbnm$ .

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	U <sub>iso</sub>
<b>O1</b>	0.71967	0.28960	0.02065	1.0	0.08243
<b>O2</b>	0.07574	0.49727	0.25	1.0	0.05508
<b>Fe1</b>	0.0	0.5	0.0	1.0	0.01541
<b>La1</b>	0.99779	0.02291	0.25	1.0	0.02149

### III-4-5-2- مركب $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$ :

ان الشكل الآتي يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين.



الشكل (6-III): نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  بعد عملية التحسين.

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد اجراء عملية التحسين في الزمرة Pbnm للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  المبين في الشكل (6-III) أنه يوجد تطابق كبير بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري بالرغم من وجود قمتين إضافيتين لا تنتمي للمركب المدروس عند  $2\theta=28.42^\circ$  ،  $2\theta=30.01^\circ$  وتم تدوين النتائج في الجدولين (3-III) و (4-III).

الجدول (3-III): عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  في الزمرة Pbnm.

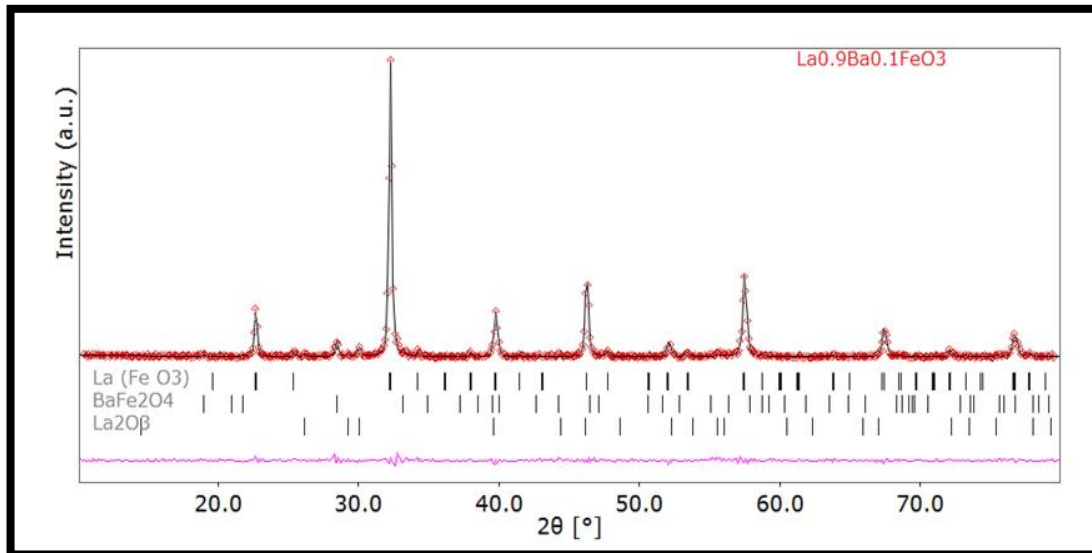
<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>	30.16
<b>R<sub>p</sub>(%)</b>	16.28
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	20.42
<b>GoF</b>	1.48
<b>a (Å)</b>	5.55667
<b>b (Å)</b>	5.56698
<b>c (Å)</b>	7.85873

الجدول (4-III): موقع الذرات في المركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $Pbnm$ .

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	$U_{iso}$
O1	0.73827	0.30919	0.004364	1.0	0.03229
O2	0.09001	0.51237	0.25	1.0	0.05491
Fe1	0.0	0.5	0.05	1.0	0.04679
$La_{0.9}Ba_{0.1}$	0.99454	0.02369	0.25	1.0	0.05180

إن البحث في قاعدة البيانات PDF-2 باستعمال البرنامج Jade 6.0 [7] أفضى إلى أن قمم الانعراج الإضافية تعود إلى الطورين  $BaFe_2O_4$  (رقم الوثيقة JCPDS No.70-1441) عند  $2\theta=28.42^\circ$  و  $La_2O_3$  (رقم الوثيقة JCPDS No.74-1144) عند  $2\theta=30.01^\circ$  وبالتالي يمكن أن نستنتج أن التفاعل لم يكن تاما وبالتالي ظهور أطوار أخرى في العينة المتحصل عليها بالإضافة إلى المركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$ .

بعد إدخال هذه الأطوار في عملية التحسين لاحظنا أن التطابق أصبح أفضل بكثير بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري وهو ما تثبته النتائج المتحصل عليها في الشكل (7-III) والجدول (5-III) أدناه.



الشكل (7-III): نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب  $La_{0.9}Ba_{0.1}FeO_3$  بعد إضافة الأطوار الثانوية.

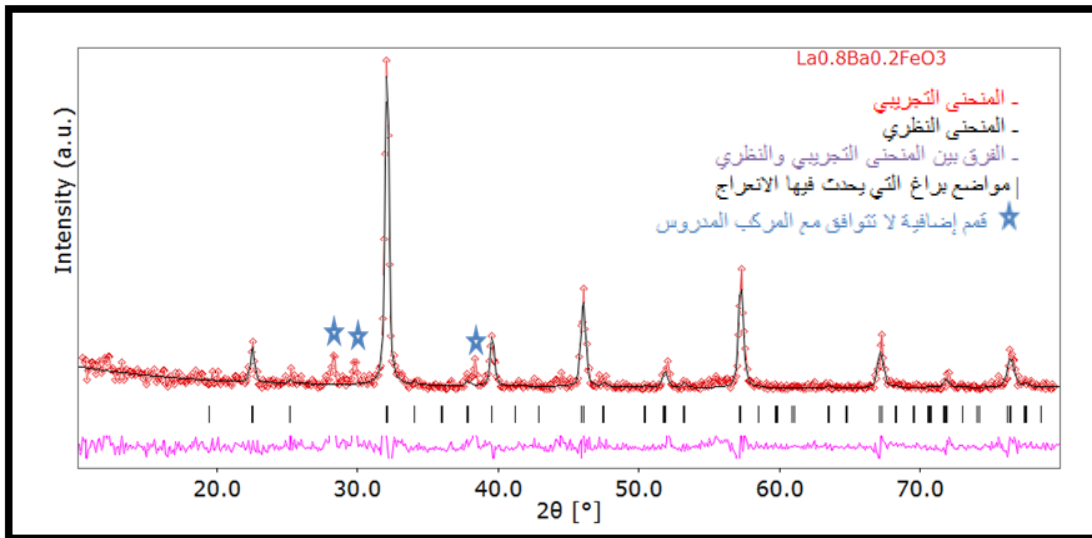
الجدول (5-III): عوامل الثقة ونسبة تواجد الأطوار بعد عملية التحسين الثانية في العينة



<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>		25.05
<b>R<sub>p</sub>(%)</b>		13.85
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>		20.36
<b>GoF</b>		1.22
<b>Percentage of</b>	<b>La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub></b>	84.15 %
	<b>BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	13.64 %
	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	02.21 %

**III-4-5-3- مركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$**

إن الشكل (8-III) يُبين مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  المتحصل عليه عند نهاية عملية التحسين.



الشكل (8-III): نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  بعد عملية التحسين .

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pbnm للمركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  الموضح في الشكل (8-III) وجود تطابق مقبول بين المنحنى النظري و المنحنى التجريبي بالرغم من وجود ثلاثة قمم إضافية لا تنتمي إلى المركب المدروس عند  $2\theta = 28.27^\circ$  ،  $2\theta = 29.86^\circ$  ،  $2\theta = 38.4^\circ$  وتم تدوين النتائج في الجدولين (6-III) و (7-III).

**الجدول (III-6):** عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  في الزمرة Pbnm.

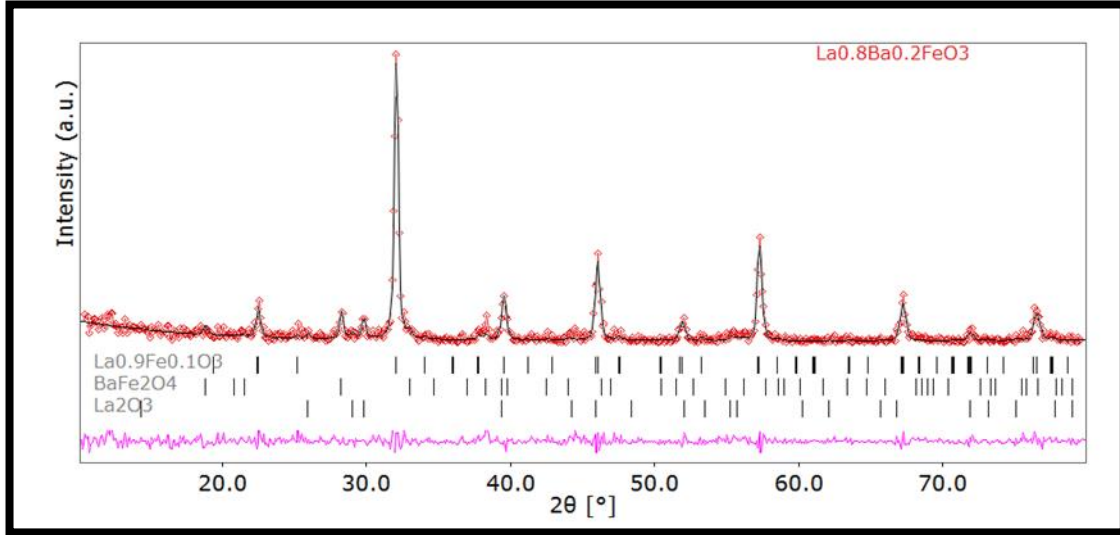
<b>R<sub>WP</sub>(%)</b>	44.70
<b>R<sub>p</sub>(%)</b>	30.38
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	33.95
<b>GoF</b>	1.32
<b>a (Å)</b>	5.56070
<b>b (Å)</b>	5.56425
<b>c (Å)</b>	7.85605

**الجدول (III-7):** موقع الذرات في المركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pbnm.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	U <sub>iso</sub>
<b>O1</b>	0.75176	0.25442	0.00942	1.0	0.00082
<b>O2</b>	0.11678	0.49752	0.25	1.0	0.00366
<b>Fe1</b>	0.0	0.5	0.0	1.0	0.00763
<b>La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub></b>	0.99216	0.02117	0.25	1.0	0.00048

إن البحث في قاعدة البيانات PDF-2 باستعمال البرنامج Jade 6.0 [7] أفضى إلى أن قمم الانعراج الإضافية تعود إلى الطورين  $BaFe_2O_4$  (رقم الوثيقة JCPDS No. 70-1441) عند  $2\theta=29.86^\circ$  و  $La_2O_3$  (رقم الوثيقة JCPDS No.74-1144) عند  $2\theta=28.27^\circ$  بالإضافة إلى طور مجهول لم نتمكن من تحديده عند  $2\theta=38.4^\circ$ .

بعد إدخال هذه الأطوار في عملية التحسين لاحظنا أن التطابق أصبح أفضل بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري وهو ما تثبته النتائج المتحصل عليها في الشكل (III-9) و الجدول (III-8) أدناه.



الشكل (9-III): نتيجة المطابقة بين النموذج النظري والنموذج التجريبي للمركب  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  بعد إضافة الأطوار الثانوية.

الجدول (8-III): عوامل الثقة ونسبة تواجد الأطوار بعد عملية التحسين الثانية في العينة  $La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$ .

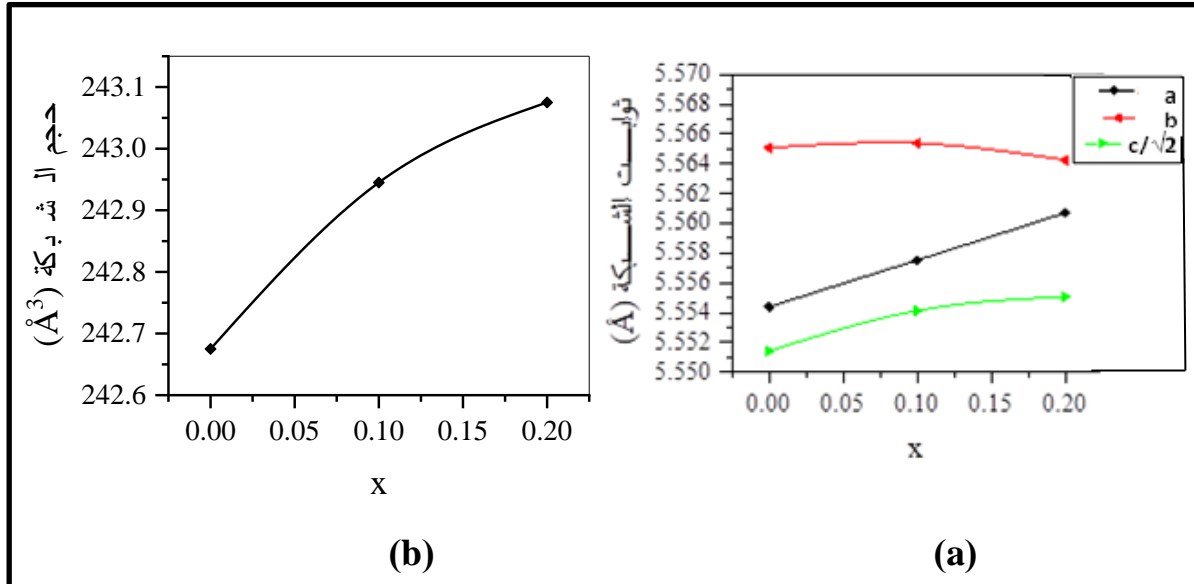
<b><math>R_{wp}(\%)</math></b>		38.32
<b><math>R_p(\%)</math></b>		24.87
<b><math>R_{exp}(\%)</math></b>		34.15
<b>GoF</b>		1.12
<b>Percentage of</b>	<b><math>La_{0.8}Ba_{0.1}FeO_3</math></b>	72.63 %
	<b><math>BaFe_2O_4</math></b>	22.74 %
	<b><math>La_2O_3</math></b>	04.63 %

## الجدول (9-III): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة نسبة استبدال الباريوم Ba

مكان اللانثانيوم La.

X	ثوابت الشبكة (Å)			الحجم (Å <sup>3</sup> )
	a	b	C	
0	5.55439	5.56507	7.85089	242.675
0.1	5.55752	5.56539	7.85472	242.945
0.2	5.56070	5.56425	7.85605	243.075

لقد قمنا كذلك بدراسة تغير ثوابت الشبكة وكذلك الحجم كدالة بدلالة نسبة الاستبدال x للمركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) الجدول (9-III) والشكل (10-III) يوضح تطور البيانات المستخرجة لهذه المركبات التي حصلنا عليها من انعراج الأشعة السينية.



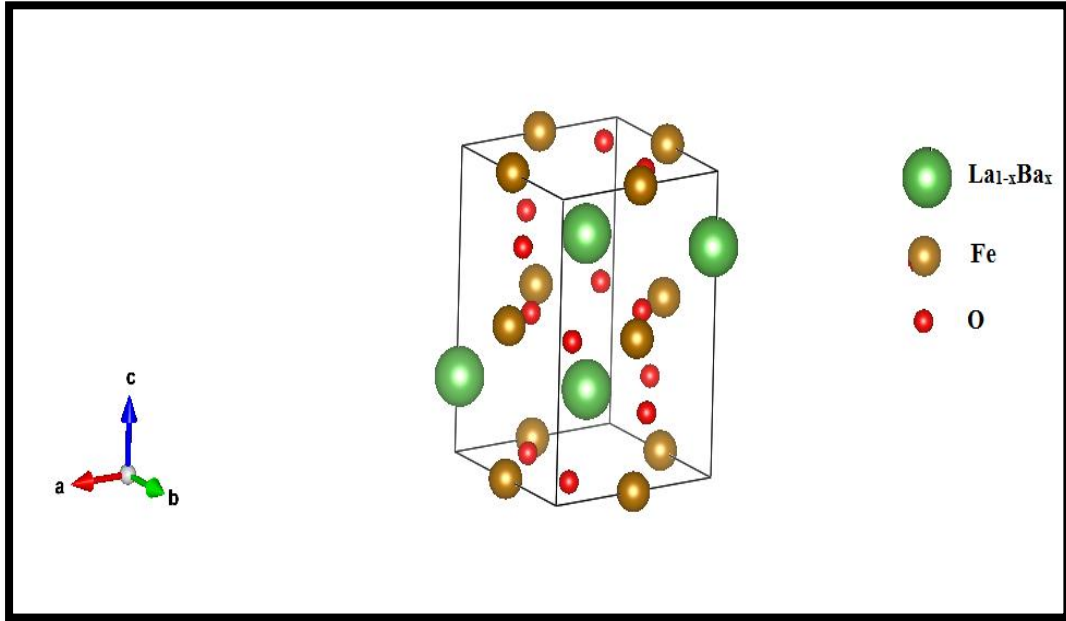
الشكل (10-III): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) الحجم بدلالة نسبة الاستبدال x في المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ).

ويمكن ملاحظة ان استبدال La بـ Ba يؤدي إلى تغيير مستمر في ثوابت الشبكة والتي تميز المحاليل الصلبة في تطابق ممتاز مع قاعدة Vegard، وخاصة ثابت الشبكة a الذي يزداد بشكل مثالي مع زيادة كمية الباريوم Ba في العينة. وبالمحصلة يمكن ان نلاحظ ازدياد حجم الشبكة بشكل رتيب مع زيادة كمية Ba، وهو ما يتفق تماما مع النصف القطر الأيوني الكبير للكاتيونات  $Ba^{+2}$  مقارنة مع  $La^{+3}$  [8] ( $r(La^{+3}) = 1.36\text{Å}$ ،  $r(Ba^{+2}) = 1.61\text{Å}$ ).

**III-5- وصف البنية البلورية للمركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ )**

بالمقارنة بين المنحنين النظري و التجريبي في الزمرة Pbnm للعينات المدروسة و بناء على نتائج عملية التحسين و التي تعد مقبولة تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1,0.2$ ) وذلك طبعا بالنظر إلى قيم  $R_p$  و  $R_{wp}$ .

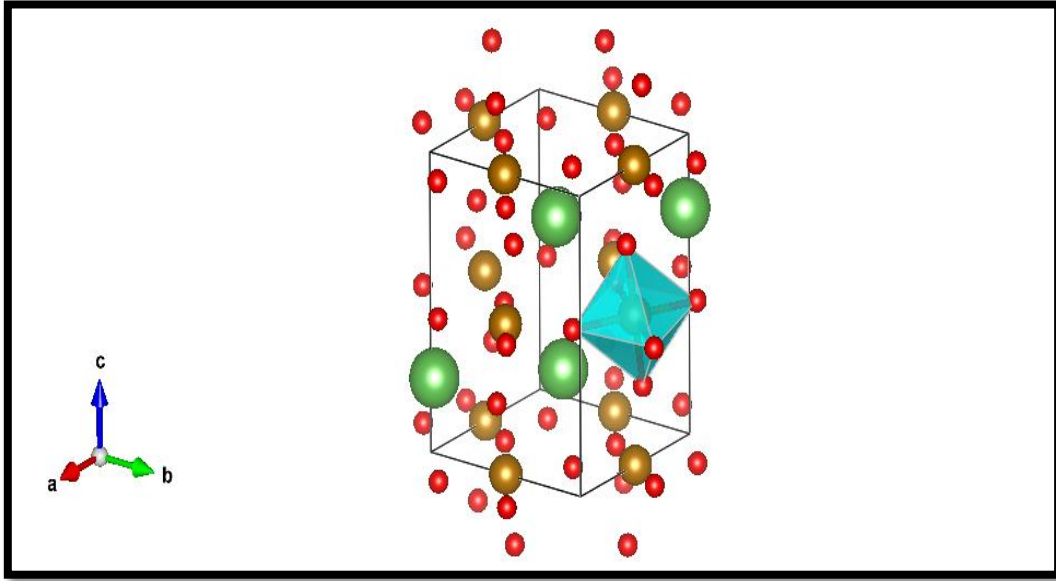
إنطلاقا من النتائج المتحصل عليها لعينات من هذه المركبات، قمنا برسم البنية البلورية لأحد المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) باستعمال برنامج VESTA [9]، كما هو موضح في الشكل (III-11).



الشكل (III-11): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ).

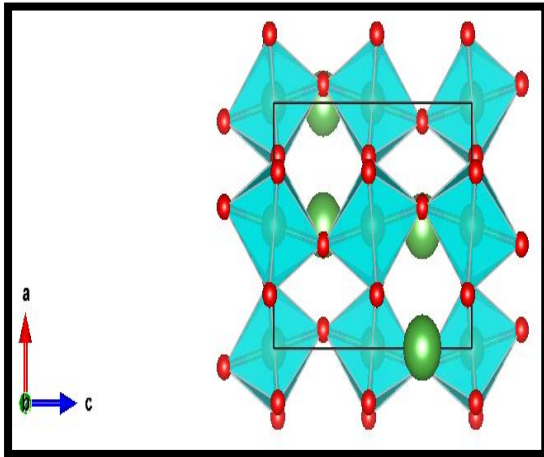
من خلال الشكل (III-11) نلاحظ أن المركب المدروس عبارة عن خلية متعامدة المحاور (Orthorhombic) تتموضع فيها ذرات الحديد في منتصف حواف القاعدة ومركز الأوجه الجانبية أي محتواة في المستويين (0 0 1) و (0 0 2) أما ذرة  $La_{1-x}Ba_x$  فهي تتموضع في المستوي (0 0 4) في حين يتواجد جزء من ذرات الأكسجين داخل الخلية والجزء الثاني محتوي في المستوي (0 1 0).

بعد رسم البنية البلورية لأحد المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1,0.2$ )، تم رسم متعددات الأسطح حيث تتكون خلية الوحدة الاصطلاحية من مجسمات ثمانية الأسطح  $FeO_6$  تتشكل انطلاقا من ذرة حديد محاطة بستة ذرات أكسجين كما يوضحه الشكل (III-12).

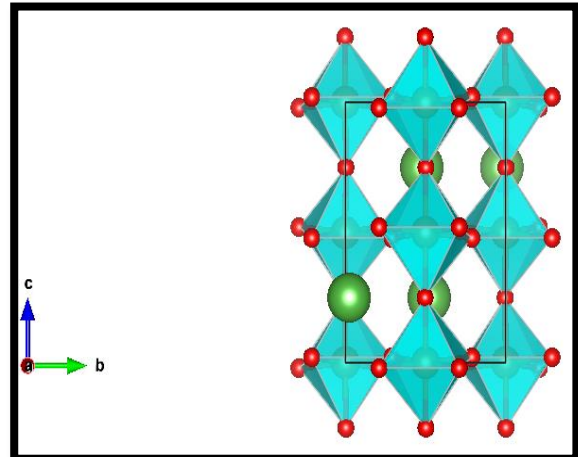


الشكل (III-12): رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )

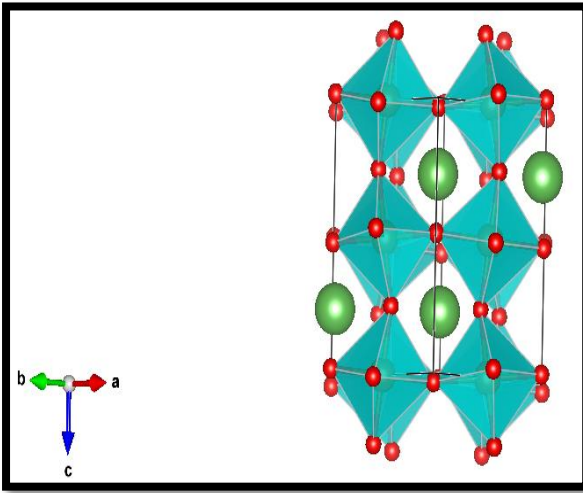
ترتكز البنية البلورية للمركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) على ارتباط المجسمات ثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس والتي هي عبارة عن ذرات أكسجين لتضمن ذرات الأكسجين هذا الارتباط وتشكل طبقات وفق المحورين (a) و (c) كما هو موضح في الأشكال III-13. تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات على طول البنية البلورية للمركبات المدروسة وفق المحور (c) والتي تتموضع في داخلها ذرات  $La_{1-x}Ba_x$ ، أنظر الشكلين III-13 ج-د.



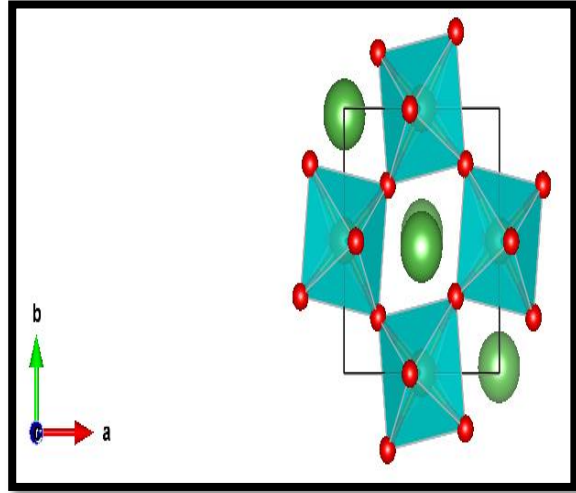
(ب)



(أ)



(د)



(ج)

الشكل (13-III): كيفية ارتباط المجسمات ثمانية الأسطح لأحد المركبات  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$

( $x=0,0.1, 0.2$ )

(أ) في المستوي (bc).

(ب) في المستوي (ac).

(ج) في المستوي (ab).

(د) في مظهر جانبي.

### الخلاصة:

إن خلاصة الدراسة في هذا الفصل تتمحور حول كيفية تحضير عينات من مركبات بروفسكيتية  $La_{1-x}Ba_xFeO_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) ثم دراستها بواسطة انعراج الأشعة السينية على المساحيق. لقد تمكنا كذلك من التعرف على الوسائط البنيوية لهذه المركبات وذلك بعد معالجة النتائج المتحصل عليها بواسطة برنامج "Rex-Powder diffraction" الذي يعتمد طريقة Rietveld للتحسين، كما توصلنا إلى أن المركبات المدروسة تتبلور في الزمرة متعامدة المحاور (المعينية المستقيمة) Pbnm والتي تحتوي خليتها الأساسية على مجسمات ثمانية الأسطح، وهذه المجسمات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق الرؤوس.

## قائمة المراجع

- [1] ن. صبتي، "دراسة البنى النانو مترية لأكسيد التيتانيوم: تطبيق الكهروكيميائية الضوئية"، رسالة دكتوراة، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الأخوة منتوري- قسنطينة، (2015).
- [2] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, "A windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum", proceedings of the seventh european powder diffraction conference (epdic 7), Barcelona, Spain (2000)118-123.
- [3] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, " General structure analysis system (GSAS)", Los Alamos national report laur, USA (2000) 86-748.
- [4] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, Rex:"A computer program for structural analysis using powder diffraction data", J. Appl. Cryst.42, (2009) 538-539.
- [5] ar.wikipedia.org/wiki/ثنائي-أمين-الإيثيلين-رباعي-حمض-الأسيتيك/08-6-2020
- [6] ف. أ. حسين قادر، ف. م طعمة عباس، "تحضير المركب  $(Ba_{1-x} Sr_x TiO_3)$  النانوي بطريقة الصول- جل ودراسة خصائصه التركيبية"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 29 العدد (1) عام 2016.
- [7] JADE Version 6.0 (2002). XRD Pattern Processing (Materials Data Inc, Livermore, CA).
- [8] R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, (1976) 751- 767.
- [9] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, "J. Appl. Crystallogr., 44, 2011, 1272-1276.

# خلاصة عامة

## خلاصة عامة

نظرا للتطورات الحاصلة في شتى العلوم فقد ساهم هذا التطور في تصنيع أجهزة ساهمت في تطور علم البلورات ومن بين هذه الأجهزة جهاز الانعراج الآلي الذي يعتمد عمله على انعراج الأشعة السينية على المساحيق، وباستعمال آليات البرمجة يُمكننا محاكاة البنى البلورية ومن بين هذه البرامج هو Rex-Powder diffraction، الذي استخدمناه في دراستنا.

والملاحظ ان هناك عدة مشاكل مطروحة في مجال البيئة خصوصا في تنقية الجو، حيث اهتم الباحثون بإيجاد الحلول اللازمة، ومن بينها المركب البروفسكيتي  $\text{LaFeO}_3$  وهو واحد من أكثر المواد المفيدة للتطبيقات منها المحفزات، وأجهزة استشعار الغاز... إلخ، ولقد ساهم هذا العمل في تقديم معلومات حول المركبات البروفسكيتية المحفزة ( $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ )).

رغم هذه المعلومات والتطور الملحوظ في هذه المجال الا أنها مازالت لا تسمو لتطلعات المنشودة في ظل الزيادة المعتبرة في الملوثات.

فقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول البيروفسكايت باستهلال الدراسة بنبذة مختصرة حولها ومن ثم وصف بنيتها والتعرف على أنواع بنية البروفسكايت وأيضا شروط استقرارها ومشتقاتها، كما تطرقنا إلى خاصية التحفيز لهذه المواد وتطبيقاتها في البيئة. ومن بين الطرق المستخدمة لمعرفة هاتاه المركبات هي طريقة انعراج الأشعة X وهو ما تطرقنا إليه في الفصل الثاني من المذكرة حيث تعرفنا إلى طبيعتها وماهيتها ومبدأ عملها والأطياف المميزة لها وكذا انعراج الأشعة السينية على المساحيق وفي الأخير تطرقنا إلى بعض كاشفات الأشعة السينية. انتقلنا فيما بعد إلى كيفية تحضير المركبات  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) بطريقة محلول-هلام، ومن ثم لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات، حيث استخدمنا برنامج Rex-Powder diffraction الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld، حيث وجدنا أن المركبات الثلاثة تتبلور في الزمرة الفضائية Pbnm، لنقوم بعدها برسم البنية البلورية لهذه المركبات باستعمال برنامج VESTA، حيث تتكون البنية البلورية لهذه المركبات من مجسمات ثمانية الأسطح ( $\text{FeO}_6$ ). ترتبط هذه المجسمات ببعضها البعض عن طريق الرؤوس لتشكل طبقات وفق المحورين (a) و (c) مما يسمح بظهور قنوات على طول البنية البلورية وفق المحور (c).

محقق



## قائمة المراجع

- [1] ف. عوض، ع. الزغبى "الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق، سوريا (2013-2014).

## ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة بعض المواد البيروفسكيتية المحفزة المستغلة في التطبيقات البيئية. حيث حضرت عينات من المركبات  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) المراد دراستها بطريقة محلول-هلام عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ . لقد تم تحديد البنية البلورية للمركبات المدروسة باستعمال البرنامج "Rex-Powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة "Rietveld" للتحسين، حيث توصلنا إلى أن جميع المركبات  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,0.1,0.2$ ) تتبلور في الزمرة الفضائية متعامدة المحاور Pbnm. تتركز البنية البلورية لهذه المركبات على ارتباط المجسمات ثمانية الأسطح  $(\text{FeO}_6)$ ، ببعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأكسجين، على طول المحورين (a) و (c) حيث تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات على طول المحور (c) والتي تتموضع في داخلها ذرات  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x$ .  
**الكلمات المفتاحية:** البيروفسكايت، انعراج الأشعة السينية، طريقة التحسين لـ Rietveld، محلول-هلام،  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ .

## Abstract

The objective of this work is to study some perovskite materials used in environmental applications. The  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.1$  and  $0.2$ ) samples were prepared by the "sol-gel" method at  $800^\circ\text{C}$ . Crystal structure of the studied compounds was determined by Rietveld refinement using the "Rex-Powder diffraction" program. We found that all  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.1$  and  $0.2$ ) compounds crystallize in the Pbnm orthorhombic space group. The crystal structure of this compound consists of alternate layers of  $\text{FeO}_6$ -Octahedra which are linked by the vertices recorded by the oxygen atoms along (a) and (c) axes. These polyhedra are presented inside the lattice to allow channels to appear along (c) axis. In these channels, we can find the  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x$  atoms.

**Keywords:**  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ , Perovskite, Rietveld refinement, Sol-gel, X-ray diffraction