

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

رقم الترتيب:

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمّـه لخضر بالوادي



كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

من إعداد: دركي منال

هومة هاجر



الموضوع

دراسة تأثير التطعيم على الخواص البنيوية للمركب



نوقشت يوم: 2022/06/16

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الأرقط حنان	أستاذة محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر	رئيسا
مبروك غوقالي	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر	مناقشا
ريحية غاني	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر	مؤطرا

السنة الجامعية: 2022/2021

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



إلى من أشرقت الأرض بنور وجهه وأرسله الله رحمة للعالمين سيدنا وحبينا محمد
صلى الله عليه وسلم

إلى من كلله الله بالهبة والوقار ... إلى الذي علمني يوما أن الحياة كفاح والكفاح نجاح والنجاح
صلاح ... إلى من أحمل أسمه بكل افتخار ... أرجو من الله أن يمد في عمره ليبرى ثمارا قد حان
قطافها بطول انتظار وسيبقى كلماته نجوما أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد ...
مثلي الأعلى ... والدي الغالي "عزرائيل"

إلى ملاكي في الحياة ... إلى معنى الحب والحنان ... إلى بسمتي وسر وجودي إلى من كان
دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب ... أمي الحبيبة "نورة"

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهم ولا للأرقام أن تحصي فضائلهم إخوتي الأعزاء:
"يونس"، "أيوب"، "أحمد عمار"، "مبارك".

إلى شموع الحياة وامل المستقبل اختاي: "رانيا"، "زينب" وزوجها "إبراهيم"، وزوجات إخوتي
"مريم"، "فطيمة".

إلى رياحين الحب وبراعم البيت أبناء إخوتي: "محمد إسلام"، "نورسين"، "محمد إقبال"،
"رؤيا"، "جنى".

إلى جدي وجدتي أطال الله في عمرهما.

إلى أعمامي وعماتي وأخوالي وخلاتي أزواجهم وزوجاتهم.

إلى من تقاسمت معها ضحكتي وفرحتي وعلمي هذا صديقتي "هومة هاجر".

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالعطاء إلى رياحين الحب والوفاء صديقاتي: "نور الهدى"،
"هاجر"، "داليا"، "عبير"، "عائشة"، "ابتسام"، "شاهيناز"، "نسرين"، "مروة"، "سارة"،
"أمنة"، "إيناس"، "عفاف"، "سارة"، "آية"، "نداء"، "زينب"، "وردة"، "أماني"،
"سعاد"، "سليمة"، "فاطمة الزهراء"، "نريمان".

إلى من كان لي عظيم الشرف أن أنتسب إليهم..... إلى من كانوا لي سند المتين ... أسرتي الغالية
عائلة "دركي".

إلى كل من نساهم قلمي ولم ينساهم قلبي

منال دركي



مذكراتي

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين.

الحمد لله الذي أتم عليا نعمته ووفقني لإتمام مسيرتي الدراسية بمذكرتي هذه، إنها ثمرة جهد سنوات طويلة.

أهدي هذا العمل المتواضع

إلى جنتي وصديقتي وأختي وحببتي، إلى قرة عيني، إلى الروح التي تسكن جسدي، إلى نبع حناني، إلى مصدر طاقتي التي أسعى لرضاها وأطمع في دعائها، إلى ست الحبايب أُمي الغالية "مليلة" أطال الله في عمرها.

إلى حبيبي الأبدي، إلى من كلفه الله بالهبة والوقار، إلى قوتي وسندي في الحياة، إلى من أحمل اسمه بكل فخر واعتزاز، إلى من علمني الأصول والعطاء بدون انتظار، إلى بلسم جراحي وأغلى ما أملك أبي الغالي "نبيل" أطال الله في عمره.

إلى من لا يمكن للكلمات أن تصف مدى حبي لهما، إلى عيناى اللذان أرى بهما، إلى من نسبت اسمي لهما بكل فخر إلى إخواني "زكرياء"، و"سيف الإسلام".

إلى أختي الجميلة، الطيبة والحنونة، زوجة أخي "كنزة".

إلى من استقبلوني بكل حب عائلتي الثانية "ماما فطيمة"، "بابا فؤاد"، أخواتي العزيزات "وهيبة"، "دنيا"، "زبيدة"، أخي العزيز "محمد زكرياء"، إلى أخواي وخالاتي، إلى أعمامي وعماتي، إلى نساء أخواي ونساء أعمامي.

إلى صديقتي قبل أن تكون زميلتي وشريكتي في هذا العمل المتواضع "منال دركي".

إلى من كانوا سندي في مشواري الدراسي، إلى من تقاسمت معهم أجمل وأثمن ذكرياتي، إلى من تغلغل حبهم في قلبي، إلى من أدعي الله أن يدوم علاقتنا ومحبتنا، إلى من منحوني الحب والعطاء والإخاء والوفاء، إلى صديقتي صديقات العمر "منال"، "شهيناز"، "عائشة"، "ابتسام"، "نسرين"، "ايناس".

إلى كل من علمني حرف في مسيرتي الدراسية، إلى الذين يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي.

هومة هاجر



شكر

الشكر لله أولا وآخر كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه فلولا له لما حملت يدنا قلما ولا خطت حرفا في سبيل العلم والتعلم فنشكره شكرا عظيما يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه وبعد:

ونبدأ بتقديم الشكر الجزيل والعرفان إلى أستاذنا المؤطر " ريحية غاني "، الذي شرفنا بقبوله الإشراف على هذه المذكرة وعلى دعمه وتوجيهاته القيمة فجزاه الله خير الجزاء فله منا كل التقدير والاحترام.

كما نتقدم بالشكر الجزيل لأساتذتنا أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم بمناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحياتهم وتوجيهاتهم القيمة.

كما نتقدم بالشكر لطاقم مخبر استغلال وتثمين مصادر الطاقة الصخرارية "LEVRES" بجامعة الوادي، كما لا ننسى أن نتقدم بالشكر الكبير لمدير المخبر الأستاذ "رحومة فرحات" لتوفيره الجو الملائم والإمكانيات اللازمة لإتمام هذا العمل، و كذلك نتقدم بالشكر إلى المهندس " القدة عثمان " على المساعدات التي قدمها لنا خلال مدة قيامنا بإنجاز البحث في المخبر.

كما نتقدم بالشكر للأستاذ "محبوب محمد الصادق" والأستاذ "ميموني مراد" على ما قدموه لنا من نصائح ومساعدات.

كما نتقدم بالشكر والتقدير للأستاذ "محي الدين نصر الدين" والأستاذ "أحفيظ فوزي" على كل المساعدات التي قدموها لنا لهما كل الشكر والتقدير.

كما نتقدم بالشكر والتقدير لجميع الأساتذة الكرام لكلية العلوم الدقيقة.

ودفعة فيزياء اشعاع وطاقة 2022 وكل من كانت له بصمة أو فكرة وضعها معنا في هذه المذكرة.

ونخص بالذكر طالبة الدكتوراه "دركي نور" ونتمنى لها التوفيق والنجاح في مشوارها.

وأخيرا نرجوا من المولى عز وجل أن نكون من العارفين للناس فضلهم وأن يمكننا من رد جميلهم، وما توفيقنا إلا بالله.

فهرس المحتويات	
I	الإهداء.
III	شكر وعرفان.
IV	فهرس المحتويات.
VIII	قائمة الجداول.
X	قائمة الأشكال.
XIII	قائمة الرموز والاختصارات.
2	المقدمة العامة.
3	مراجع المقدمة العامة.
الجزء النظري.	
الفصل الأول: عموميات حول البيروفسكايت.	
6	1.I مقدمة.
6	2.I بنية البيروفسكايت.
6	1.2.I نبذة تاريخية.
7	2.2.I وصف بنية البيروفسكايت.
10	3.2.I أنواع بنية البيروفسكايت.
10	4.2.I شروط استقرار بنية البيروفسكايت.
10	1.4.2.I تصنيف Glazer.
11	2.4.2.I معامل التحمل (Tolerance Factor).
13	3.4.2.I فعل يان-تيلر (Teller effect-Jahu).
15	5.2.I الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكايت.
16	3.I تطبيقات البيروفسكايت.
16	4.I الخلاصة.

17	مراجع الفصل الأول.
	الفصل الثاني: طرق وتقنيات المستعملة.
21	II 1. مقدمة.
21	II 2. الأشعة السينية (DRX).
21	II 1.2. نبذة تاريخية.
22	II 2.2. طبيعة الأشعة السينية.
23	II 3.2. طرق إنتاج الأشعة السينية.
23	II 1.3.2. توليد الأشعة السينية من أنبوبة كوليدج.
24	II 2.3.2. إنتاج الأشعة السينية من المادة.
26	II 3. انعراج الأشعة السينية على البلورات.
26	II 1.3. مفهوم الانعراج.
27	II 2.3. المستويات الشبكية.
28	II 3.3. الشبكات البلورية.
30	II 4.3. قانون براغ.
31	II 4. الطرق التجريبية لتسجيل شكل الانعراج.
31	II 1.4. الانعراج من البلورات الأحادية.
31	II 2.4. الانعراج من البلورات المتعددة (المساحيق).
32	II 1.2.4. آلية ديبي-شيرر.
32	II 2.2.4. جهاز الانعراج الآلي.
33	II 5. طريقة ريتفيلد "Rietveld".
34	II 6. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
35	II 1.6. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
36	II 2.6. مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

37	7.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV_Visible).
37	1.7.II تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية (UV_Visible).
37	2.7.II مبدأ التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
37	3.7.II مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
38	8.II خلاصة.
39	مراجع الفصل الثاني.
الجزء العملي	
الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.	
44	1.III مقدمة.
44	2.III الطريقة التجريبية محلول-هلام (Sol-Gel) المتبعة في تحضير العينات.
44	3.III تحضير العينات (المساحيق).
44	1.3.III المواد المستعملة في تحضير العينات.
45	2.3.III خطوات التحضير.
51	4.III النتائج و مناقشتها بالنسبة لـ DRX.
51	1.4.III تسجيل النتائج بجهاز الانعراج الالي.
52	2.4.III مخططات انعراج الأشعة السينية.
53	3.4.III معالجة البيانات.
53	4.4.III تحسين نتائج الانعراج بطريقة "Rietveld".
53	5.4.III عملية التحسين للمركبات $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 \leq X \leq 0.20$).
53	1.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0$).
55	2.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0.05$).
56	3.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0.10$).
58	4.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$).

60	5.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0.2$).
61	5.III دراسة تأثير التطعيم في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
63	6.III حساب حجم الحبيبات للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 \leq X \leq 0.20$).
65	7.III النتائج و مناقشتها بالنسبة لـ FTIR.
67	8.III النتائج ومناقشتها بالنسبة لـ UV_Visible.
67	1.8.III الفاصل الطاقوي Eg.
68	9.III خلاصة.
69	مراجع الفصل الثالث.
71	الخاتمة العامة.
73	الملاحق.

قائمة الجداول

الجزء النظري.

الفصل الأول: عموميات حول البيروفسكايت.

الجدول (1-I)	أنماط بنية البيروفسكايت.	9
الجدول (2-I)	معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكايتية.	13
الجدول (3-I)	أنماط بنية البيروفسكايت.	15

الفصل الثاني: الطرق والتقنيات المستعملة.

الجدول (1-II)	الأطول الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا في مجال علم البلورات بالأشعة السينية.	26
الجدول (2-II)	تصنيف الشبكات البلورية حسب برافيه مع أمثلة لها.	28
الجدول (3-II)	مجال الأشعة تحت الحمراء.	35

الجزء العملي

الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

الجدول (1-III)	قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma.	53
الجدول (2-III)	عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0$ في الزمرة Pnma.	54
الجدول (3-III)	قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.	55
الجدول (4-III)	عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.05$ في الزمرة Pnma.	56
الجدول (5-III)	قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.05$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.	56
الجدول (6-III)	عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.10$ في الزمرة Pnma.	57
الجدول (7-III)	قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.10$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.	58

59	الجدول (8-III) عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.15$ في الزمرة Pnma.
59	الجدول (9-III) قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.15$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.
60	الجدول (10-III) عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.20$ في الزمرة Pnma.
61	الجدول (11-III) قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.20$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.
61	الجدول (12-III) ثوابت الشبكة المحسنة للعينات المدروسة في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
62	الجدول (13-III) تغير نصف القطر الأيوني والذري للمغنانييت (Mn) بدلالة الجوار الأقرب.
63	الجدول (14-III) حجم الحبيبات للعينات المدروسة في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
68	الجدول (15-III) قيم فجوة الطاقة بدلالة نسبة التطعيم.

قائمة الأشكال

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول البيروفسكايت ومشتقاته

7	الشكل (1-I) خلية الوحدة للبيروفسكايت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X_2 .
7	الشكل (2-I) يوضح تشكيل بنية البيروفسكايت المثالية ABO_3 .
8	الشكل (3-I) بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البيروفسكايت.
8	الشكل (4-I) البنية المثالية للبيروفسكايت حسب الطريقة 1.
9	الشكل (5-I) البنية المثالية للبيروفسكايت حسب الطريقة 2.
11	الشكل (6-I) مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة.
12	الشكل (7-I) أبعاد بنية البيروفسكايت ABO_3 .
13	الشكل (8-I) تشوهات بنية البيروفسكايت.
14	الشكل (9-I) انقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان-تيلر (J-T).
14	الشكل (10-I) تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a) الاستطالة و (b) الضغط.

الفصل الثاني: الطرق والتقنيات المستعملة.

22	الشكل (1-II) الأشعة السينية في سلم الأطول الموجية.
24	الشكل (2-II) رسم تخطيطي لأنبوبة كوليدج.
25	الشكل (3-II) رسم توضيحي للطيف المستمر.
25	الشكل (4-II) الانتقال الإلكتروني في مادة المصدر لإنتاج الأشعة السينية.
26	الشكل (5-II) التوزيع الطيفي للأشعة السينية.
27	الشكل (6-II) التداخل البناء والتداخل الهدام.
27	الشكل (7-II) رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.
30	الشكل (8-II) شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ.
31	الشكل (9-II) انعراج الأشعة السينية من البلورات المتعددة.

32	الشكل (10-II) رسم توضيحي لطريقة ديباي- شيرر.
33	الشكل (11-II) المخطط الوظيفي لجهاز الانعراج الآلي السينية.
35	الشكل (12-II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء.
36	الشكل (13-II) جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
36	الشكل (14-II) رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء.
37	الشكل (15-II) جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).
38	الشكل (16-II) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي لثنائي الحزمة.
الجزء العملي.	
الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.	
45	الشكل (1-III) مراحل الخطوة الأولى (إذابة المواد الأولية).
46	الشكل (2-III) مراحل الخطوة الثانية (إضافة المحفزات).
47	الشكل (3-III) مراحل الخطوة الثالثة (الاحتراق).
48	الشكل (4-III) مخطط المعالجات الحرارية التي تخضع لها العينات في مرحلة الكلسنة والتلييد.
49	الشكل (5-III) مراحل الخطوة الرابعة (المعالجة الحرارية).
50	الشكل (6-III) مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات.
51	الشكل (7-III) جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop.
52	الشكل (8-III) أدوات تحضير العينة للقياس بواسطة جهاز الانعراج الآلي.
52	الشكل (9-III) مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول-هلام عند درجة حرارة 800°C .
54	الشكل (10-III) مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
55	الشكل (11-III) مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0.05$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

57	الشكل (12-III) مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0.10$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
58	الشكل (13-III) مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0.15$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
60	الشكل (14-III) مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0.20$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.
62	الشكل (15-III) تغيرات حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم.
65	الشكل (16-III) طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند درجة حرارة 300°C .
66	الشكل (17-III) طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند درجة حرارة 600°C .
66	الشكل (18-III) طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند درجة حرارة 800°C .
67	الشكل (19-III) منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

الرموز	
كاتيونين.	B, A
وسائط الشبكة البلورية [Å].	c, b, a
سرعة الضوء في الفراغ 3×10^8 [m/s].	C
المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].	d_{hkl}
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.	$d_{x^2-y^2}$
طاقة الفوتون [ev].	E
مستوي طاقة.	E_g, T_{2g}
ثابت بلانك 6.626×10^{-34} [J.s].	h
شدة الإشعاع [a.u] وهي وحدة كيفية.	I
المدار ذو الرتبة 1 في الذرة.	K
المدار ذو الرتبة 2 في الذرة.	L
المدار ذو الرتبة 3 في الذرة.	M
الأطياف خطية.	$K\beta, K\alpha$
عدد صحيح ويمثل رتبة التشتت.	n
عدد نقاط في الطيف انعراج المسحوق الملاحظ.	N
عدد الوسائط المحسنة.	P
نصف قطر الأيون A [Å].	r_A
نصف قطر الأيون B [Å].	r_B
نصف قطر الأيون O [Å].	r_O
نصف قطر فيلم ديباي – شيرر [mm].	R
عامل الموثوقية المتوقع.	R_{exp}

عامل شكل الانعراج.	R_p
عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون.	R_{wp}
العينة والمسافة بين مركز الحلقات وأحد الأقواس [mm].	S
معامل التحمل "معامل غولدشميت".	T
عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي.	U_{iso}
عامل التوزين.	W_i
أيون وكذلك الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	X
الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	Y
الشدة المحسوبة والملاحظة على التوالي.	$Y_{oi} \ Y_{ci}$
الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	Z
ثابت الشكل 0.9.	K
البعد بين الأيون والكاتيون.	d
حجم الحبيبات [nm].	D
متوسط حجم الحبيبات [nm].	D_{moy}
حجم الخلية.	v
فجوة الطاقة.	E_g
درجة الانصهار.	T_{fw}
الحروف اليونانية	
طول الموجة [Å].	λ
تردد الفوتونات المنبعثة [Hz].	ν
زاوية الانعراج لبراغ [°].	θ
معامل امتصاص التي تكون من أجله قيمة امتصاص دنيا.	α_o
معامل الامتصاص.	α
عرض المستويات.	β
المؤشرات	
يدل على أن الاتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة.	Cub

قرائن ميلر.	hkl
دليل الذرة رقم i في الشبكة البلورية.	I
وحدات	
درجة الحرارة.	C°
النسبة المئوية.	%
طن.	Tonnes
كيلو فولط.	KV
الأنقشتروم.	A°
الإلكترون فولط.	ev
نانومتر.	nm
سنتيمتر.	cm
الاختصارات	
معامل التوافق وجود التطابق.	GoF
ذاكرة الوصول العشوائي.	RAM
محلول-هلام.	Sol-Gel
انعراج الأشعة السينية.	XRD
الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.	UV_Visible
درجة الحموضة.	PH
الزمر الفضائية.	Pnma Pm3m I4/mcm
الأشعة تحت الحمراء.	FTIR

المقدمة العامة

شهدت أكاسيد المنغنيز، تطورا كبيرا خلال العقود الأخيرة بسبب خصائصها الفيزيائية الكثيرة بالإضافة إلى التطبيقات التكنولوجية المحتملة التي تقدمها في مختلف المجالات كالإلكترونيات وثلاجات التبريد المغناطيسي [1].

في الواقع فإن وجود مخططات طورية غنية جدا بأكاسيد المنغنيز يوفر العديد من الخيارات من حيث الخصائص الفيزيائية التي تقدمها، مما يسمح لنا دراستها في عدة مجالات مختلفة.

تم في هذا العمل تحضير مركبات بطريقة محلول-هلام ودراسة آثار استبدال الكالسيوم بالغادولينيوم على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب ذو الصيغة $(La_{0.8}(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.2}MnO_3)$ ، وذلك بهدف دراسة خواصها البلورية وتحديد بنيتها البلورية ودراسة تأثير التطعيم على خصائصها، بغية تحقيق هذا الهدف تم استعمال عدة تقنيات متمثلة في الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

سيتم عرض هذا بحث من خلال ثلاثة فصول كالتالي:

✓ سيتم في الفصل الأول التعرف على مركبات البيروفسكايت من خلال لمحة تاريخية كما سيتم التطرق إلى دراسة بنية البيروفسكايت وشروط استقرارها، خصائصها ومشتقاتها، وأخيرا تطبيقاتها.

✓ سيتضمن الفصل الثاني أهم الطرق والتقنيات المستعملة في البلورات وهي طريقة انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ويتم التطرق إلى طبيعتهم ومبدأ عمل الأجهزة المستخدمة.

✓ سيتم في الفصل الثالث دراسة كيفية تحضير عينة من المركب $La_{0.8}(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.2}MnO_3$ بطريقة محلول-هلام، ثم آلية تسجيل بيانات نتائج انعراج الأشعة السينية على العينة المدروسة باستخدام جهاز الانعراج الآلي. ليتم القيام بعدها بتحديد البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت $0 \leq x \leq 0.20$ باستعمال برنامج "Rex-Powder diffraction" وبالإستعانة بطريقة "Rietveld". من ثم دراسة تأثير التطعيم وذلك بمقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها بنتائج الدراسات السابقة، تليها مناقشة وتحليل نتائج الأشعة تحت الحمراء من خلال رسم منحنيات التي تمثل عدد الموجي بدلالة النفاذية في درجات حرارة مختلفة بالإستعانة بـ Origin 2018 32Bit لرسم المنحنيات وملاحظة التغيرات الطارئة على المركبات. وأخيرا تحليل ومناقشة نتائج مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من خلال حساب فجوة الطاقة.

[1] O. Itaf, " Synthèse et caractérisation physico-chimique des manganites de type pérovskite de formule $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$) par voie sol-gel", En vue de l'obtention du diplôme de Mastère de recherché, Université de Gafsa, Tunisie, (2018).

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول البيروفسكايت

1.I مقدمة:

يزداد البحث عن إمكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة، الناقلية الأيونية والعديد من الخصائص العازلة ذات الأهمية الكبيرة في الإلكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية، ويعد أهم تلك الأكاسيد أكسيد البيروفسكايت. حيث أثارت المواد ذات البنية البيروفسكايتية ولسنوات عديدة اهتمام المجتمع العلمي فهي كانت ولا تزال موضوعا للدراسات النظرية والتجريبية المتنوعة والمتعلقة بالخصائص الفيزيائية والتي أعطت بعدا آخر لتطور العلمي والتكنولوجي، وذلك نظرا للتنوع الكبير في التراكيب الكيميائية والتمثيلات البنيوية التي تؤدي إلى حدوث تغيير في الخواص الجوهرية للمادة وبالتالي إنتاج خواص فيزيائية جديدة وفقا للطبيعة الكيميائية والإلكترونية للذرات المكونة للبيروفسكايت ما يجعلها مواد ممتازة متعددة الوظائف وقابلة للتطبيق في مجالات متنوعة [1].

لذلك سيتم المحاولة في هذا الفصل التعرف على مركبات البيروفسكايت وبنيتها بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها.

2.I بنية البيروفسكايت:

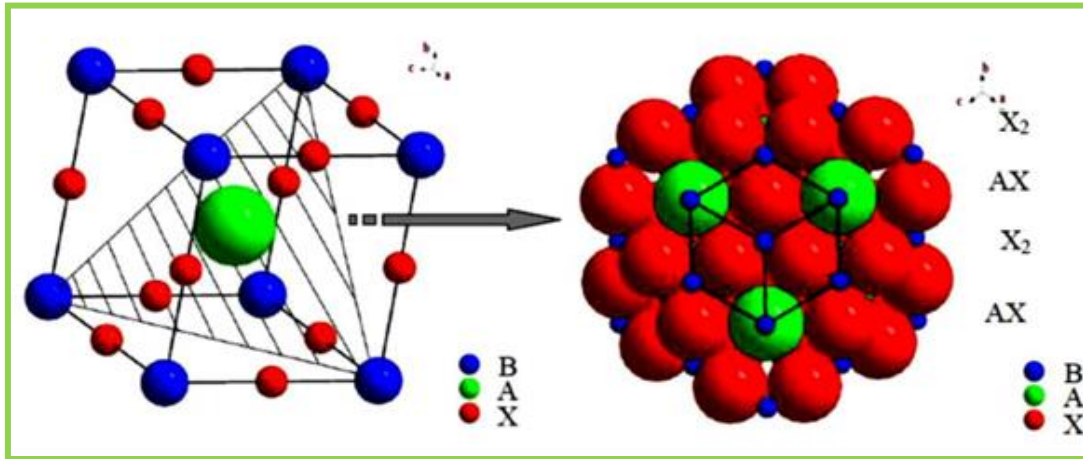
1.2.I نبذة تاريخية:

البيروفسكايت "Pérovskite" عبارة عن مادة لها نفس البنية البلورية لأكاسيد تيتانيوم الكالسيوم $CaTiO_3$ [2]، وهي أول بلورة بيروفسكايتية مكتشفة عام 1839م من قبل الجيولوجي غوستاف روز "Gustav Rose" في جبال الأورال وتم تسميته بالبيروفسكايت تقديرا لعالم المعادن الروسي "Lev Aleksevich Von Perovski" [3].

تم العمل على كشف بنية البيروفسكايت من قبل العالم غولدشميت "Goldschmidt" في عام 1920م، حيث تم تحضير أول بيروفسكايت في جامعة أوصلو (النرويج) عام 1926م [2]، كما تم تحديد البنية البلورية للبيروفسكايت عام 1945م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانيات الباريوم $BaTiO_3$ من طرف عالم البلورات الإيرلندي ميغاو "Megaw" [4].

في نصف الثاني من القرن العشرون وجد الباحثون العديد من المواد البيروفسكايتية حيث تمثل حوالي 50% من قشرة الأرض وأكثرها وفرة $MgSiO_3$ و $FeSiO_3$ [5]، بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات.

تحتوي مركبات البيروفسكايت على الصيغة الكيميائية ABX_3 ، حيث يمثل "A" و "B" كاتيونات و "X" هو عبارة عن أيون [6]، ويمكن أن يكون أحد الأيونات التالية (O^{2-} ، S^{2-} ، Cl^- ، F^- ، Br^-)، يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراسة وتترافق هذه الأخيرة بتناوب طبقات AX و X_2 [7]. كما هو موضح في الشكل (1-I).

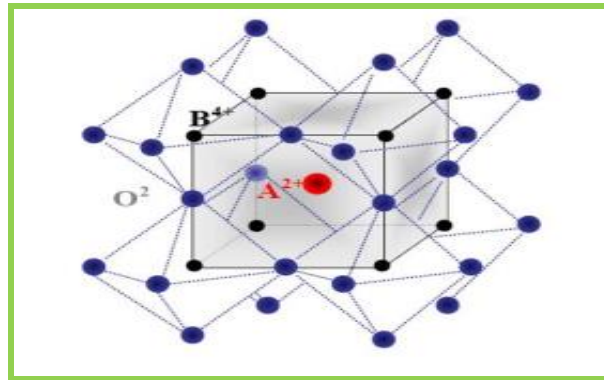


الشكل (1-I): خلية الوحدة للبيروفسكايت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X_2 [8].

مركبات البيروفسكايت هي عبارة عن أكاسيد معدنية ذات بنية مكعبة أو شبه مكعبة، حيث تعتبر هذه الفئة مهمة في الكيمياء وفيزياء الحالة الصلبة لأنها قادرة على عرض العديد من الخصائص الهامة من ناحية التكنولوجيا كالناقلية الفائقة، العزل الكهربائي، والناقلية الأيونية لأيونات الأوكسجين أو الهيدروجين مثلا [9].

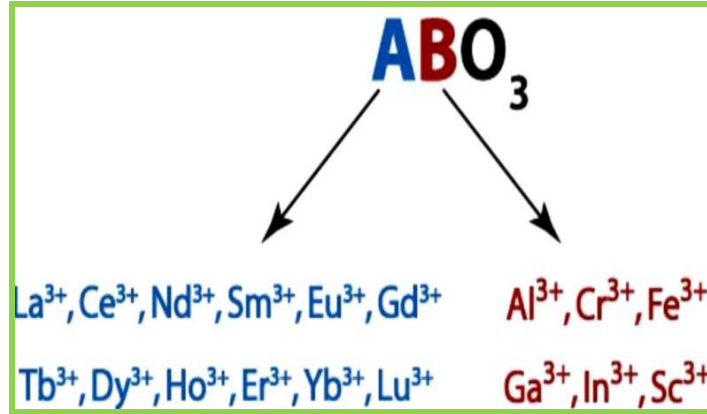
2.2.I وصف بنية البيروفسكايت:

يحتوي البيروفسكايت المثالي على ترتيب بسيط للغاية من الأيونات حيث توصف البنية المثالية بالصيغة ABO_3 ذات بنية بلورية مكعبة ($a \approx 4 \text{ \AA}$) وزمرة فضائية $Pm3m$. وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغر B الذي يمثل معدن رباعي أو خماسي التكافؤ (مشحون إيجابيا) موجود في مركز ثماني الوجوه BO_6 ، يتم توصيل ثمانية الوجوه ببعضها البعض عن طريق القمم، الكاتيون A الذي يمثل معدن أحادي أو ثنائي التكافؤ (مشحون إيجابيا) موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأوكسجين، متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة كما في الشكل (2-I) [10].



الشكل (2-I): يوضح تشكيل بنية البيروفسكايت المثالية ABO_3 [10].

- A هو كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية النادرة يتميز بجوار أقرب (العدد التناسقي) يساوي 12 ذو حجم كبير (أنظر الملحق A).
- B هو أقل حجما من A من المعادن الانتقالية يتميز بجوار أقرب ويساوي 6 (أنظر الملحق A).
- O هي أيون أكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (4 مع A و 2 مع B) (أنظر الملحق B) [9]. انظر الشكل (3-I).

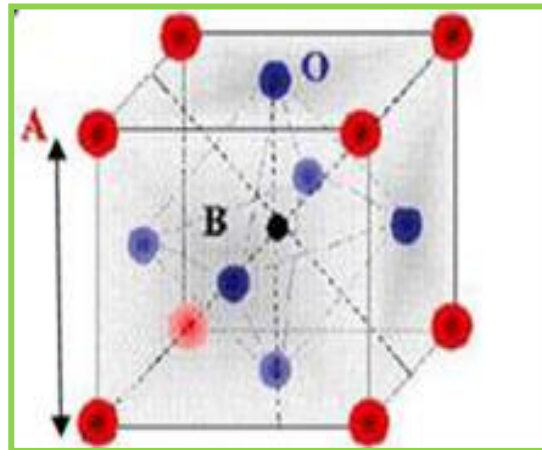


الشكل (3-I): بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البيروفسكايت [1].

هناك طريقتين لوصف بنية البيروفسكايت وذلك من خلال اختيار للمبدأ [1].

• الطريقة 1:

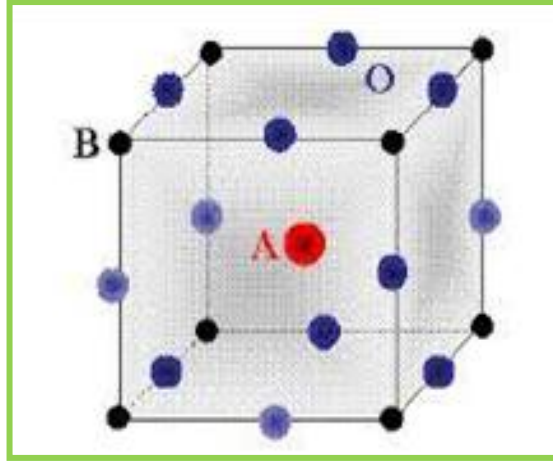
تكون الكاتيونات A في المبدأ في الموضع 1a(0,0,0) والكاتيونات B في المركز في الموضع 1b(1/2,1/2,1/2) والأيونات O في مركز الأوجه في الموضع 3d(0,1/2,1/2) كما هو موضح في الشكل(4-I).



الشكل(4-I): البنية المثالية للبيروفسكايت حسب الطريقة 1 [1].

• الطريقة 2:

ينزاح المبدأ بشعاع $(1/2, 1/2, 1/2)$ مما يجعل الكاتيونات A في الموضع $1b(1/2, 1/2, 1/2)$ والكاتيونات B في الموضع $1a(0, 0, 0)$ والأيونات في منتصف كل ضلع في الموضع $3d(1/2, 0, 0)$ كما هو موضح في الشكل (5-I).



الشكل (5-I): البنية المثالية للبيروفسكايت حسب الطريقة 2 [1].

من أجل تشكيل بنية البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية (B^{+n}, A^{+m}) أي n و m على التوالي يساوي إلى +6 وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة مع أيونات O^{2-} ، وبالتالي تشكل ثلاثة أنماط للبيروفسكايت والجدول (1-I) يوضح ذلك، حيث سيوضع الكاتيون الأقل حجما B^{+n} في رؤوس المكعب، وتشغل أيونات O^{2-} مركز الحواف أما الكاتيون A^{+m} فيكون في مركز المكعب [11].

الجدول (1-I): أنماط بنية البيروفسكايت [9].

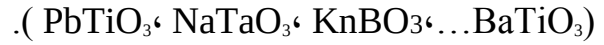
المجموعة	أنواع الأكسدة	أمثلة
I	$A^{+1}B^{+5}O_3$	$NaTaO_3, KTaO_3, NaNbO_3$
II	$A^{+2}B^{+4}O_3$	$SrTiO_3, PbTiO_3, BaTiO_3$
III	$A^{+3}B^{+3}O_3$	$YAlO_3, LaAlO_3, YCrO_3$

3.2.I أنواع بنية البيروفسكايت:

استنادا إلى أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [12].

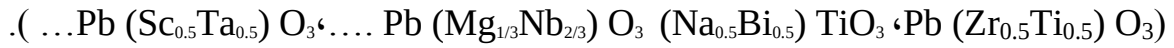
• بنيات بيروفسكيتية بسيطة:

في هذه البنية يكونان الكاتيونان A و B مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل:



• بنيات بيروفسكيتية معقدة:

في هذه البنية يكونان الكاتيونان A أو B مشغولان من طرف نوعين من الذرات مثل:



4.2.I شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

تعتمد استقرار بنية البيروفسكايت على ثلاث معاملات مهمة وهي تصنيف Glazer ومعامل التحمل وبالإضافة إلى فعل يان-تيلر.

✓ تصنيف Glazer:

إقترح "Glazer" سنة 1972م تدوين يسمح بتصنيف جميع دورانات ثماني الوجوه حول المحاور في مكعب البيروفسكايت. هذا التدوين يصف 23 نظاما لـ "Tilts" التي درست منذ ذلك الحين أيضا من طرف العالم وود وارد "Wood ward" [13].

ويصف "Tilts" عن طريق تحديد دوران ثمانية الوجوه حول المحاور الثلاثة الممكنة للبيروفسكايت المثالي [9].

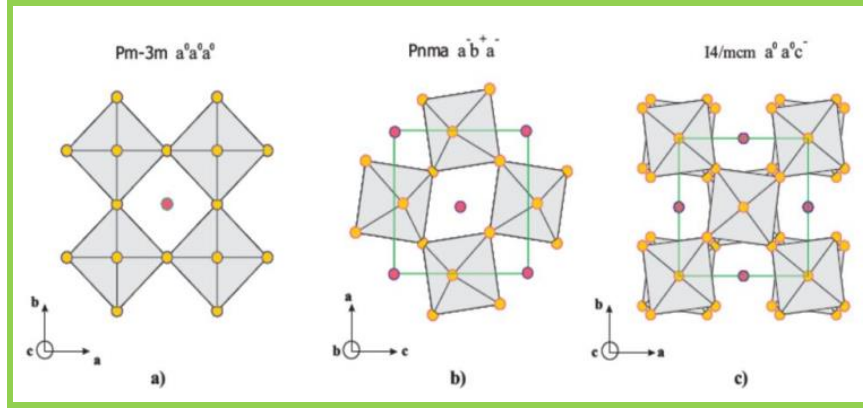
يتم وصف الاستدارة حول كل محور بواسطة رمزين:

• الرمز الأول:

a, b, c تميز سعة الدوران حول هذا المحور نسبة إلى سعة الدوران حول المحاور الأخرى. إذا كانت السعة نفسها يتم استخدام نفس الحرف لكل محور، والا يتم استخدام حرف آخر.

• الرمز الثاني:

هو الأس يشير إلى ما إذا كان دوران الثمانية في الطبقات المتجاورة هو نفسه (+) أو في الاتجاه المعاكس (-) والأس 0 يعني أنه لا يوجد استدارة حول المحور المعتبر [9]. كما هو موضح في الشكل (I-6).



الشكل (6-I): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمرة مختلفة [13].

▪ $a^0a^0a^0$: يصف البنية المثالية للبيروفسكايت ذو الزمرة الفضائية $Pm3m$.

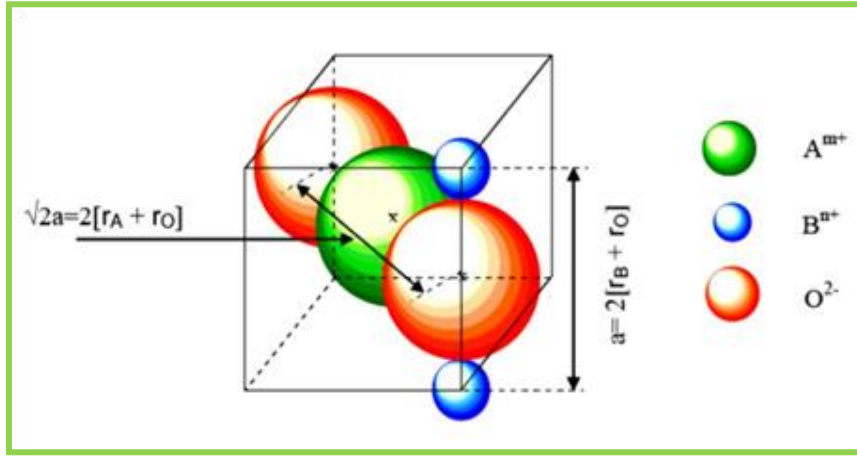
▪ $a^-b^+a^-$: السعة الدورانية حول a و c هي نفسها ولكن مختلفة في b . ودوران ثنائي الوجوه المجاورة a و c في الاتجاه المعاكس ومتطابقة في الاتجاه مع b . ويقابل التمثيل الزمرة الفضائية $Pnma$.

▪ $a^0a^0c^-$: السعة الكبيرة للتناوب هي الصفر على طول المحور A و B (أي في الطبقة الأساسية) ولكن هناك استدارة طويلة للمحور الواسع مع اتجاه المحاذاة بين كل طبقة. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية $I4/mcm$ [13].

✓ معامل التحمل (Tolerance Factor):

من أجل فهم ودراسة بنية البيروفسكايت عرف غولدميث "Goldschmidt" عام 1927م مقدار يتعلق بأبعاد الخلية سماه معامل التحمل (معالم غولدميث)، يعرف على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية. ويمكن تعريفه أيضا على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات AX و X_2 على النحو التالي الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم "تحمل" الأيونات أم لا من قبل البيروفسكايت، ومن المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تعطي ما يسمى بـ "بنية البيروفسكايت المثالية" [14].

بالاستناد إلى الحالة المثالية المكعبة لبنية البيروفسكايت ABO_3 فإن حجم الكاتيونان A و B يلعب دورا أساسيا 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) وطوله الجانبي $r_O + r_B$ ووتره $r_A + r_O$ كما هو موضح في الشكل (7-I)



الشكل (7-I): أبعاد بنية البيروفسكايت ABO_3 [11].

وبالتالي فإنه يمكن كتابة:

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

$$\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (2-I)$$

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:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (3-I)$$

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

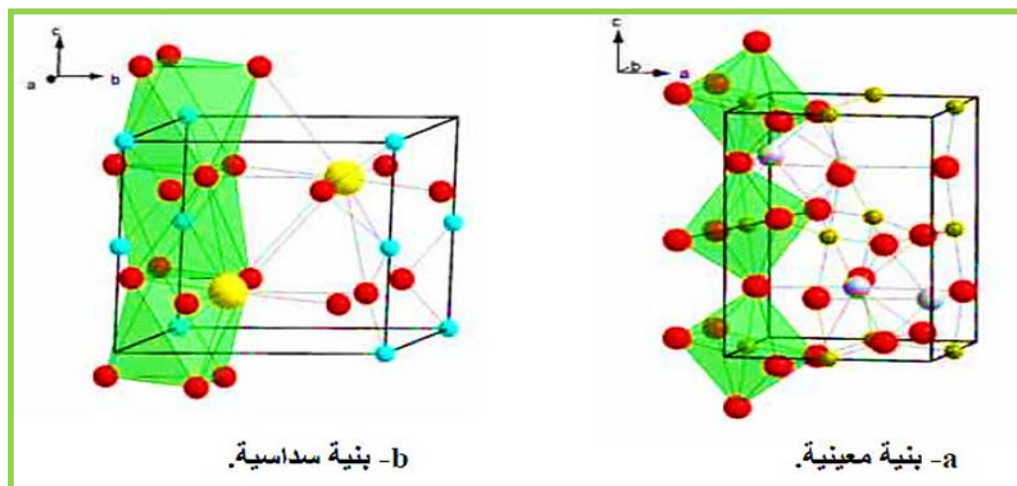
$$\frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} = 1 \quad (4-I)$$

حيث:

d_{A-O} : البعد بين الكاتيون A والايون O.

d_{B-O} : البعد بين الكاتيون B والايون O.

تمتلك البنية البيروفسكايتية في الحالة المستقرة معامل تحمل محصور بين $0.75 < t < 1.06$ حيث أن انخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية كما هو موضح في الشكل (8-I) [9].



الشكل (8-I): تشوهات بنية البيروفسكايت [9].

والجدول (2-I) يعطي معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكايتية [9].

الجدول (2-I): معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكايتية [9].

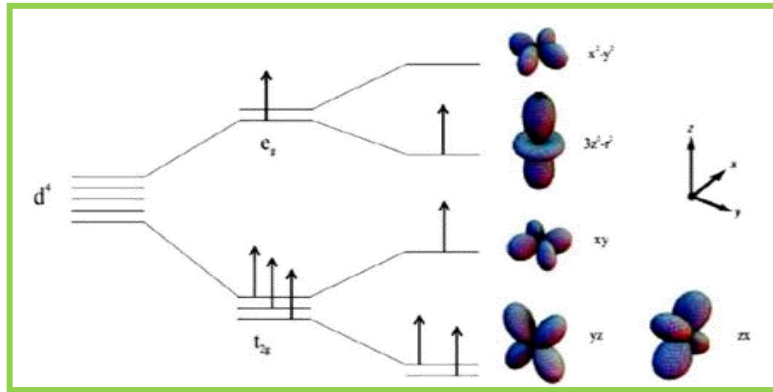
$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t < 1.06$
	$0.75 < t < 0.95$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
الالمنييت (ilmenite)	تشوه متوازي المستطيلات (orthorhombic Distortion)	تشوه النظام المعيني (rhomboedric Distortion)	مكعبة (Cubic)	سداسية (Hexagonal)

✓ فعل يان-تيلر (Jahu-Teller effect):

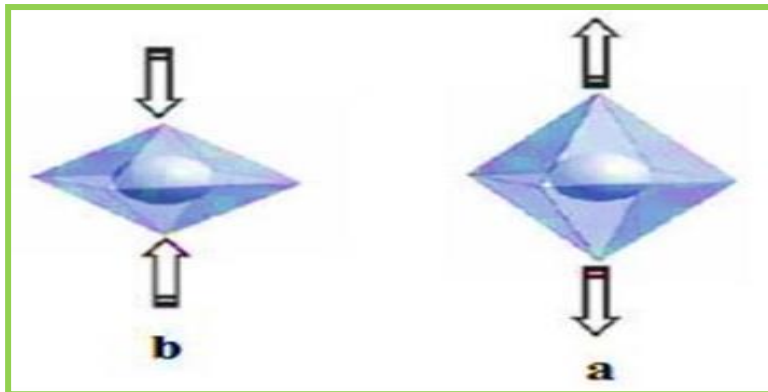
عرف هذا الفعل سنة 1937م من العالمين "آرثر هيرمان يان" و"ادوارد تيلر" أن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانية الأسطح BO_6 ، وهذا التأثير يسمى فعل "يان-تيلر" (Jahu-Teller effect) حيث أن هذا التأثير يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات B) مع الأكسجين المحيط بها [9].

إن الكاتيونات B فقط التي لها مثل هذا التأثير بسبب حالتها الإلكترونية عليا 3d إذا إن هذه الطبقة تملك 5 مدارات ذرية ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$). بالإضافة إلى أنه يمكن لهذه المدارات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستويي طاقة E_g و T_{2g} ، حيث تتحلل عند مستوي T_{2g} إلى ثلاث مدارات (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})، وتتحلل عند مستوى E_g إلى مدارين إثنين ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$). في حقل ثماني الوجوه تكون الطاقة الناتجة من المدارات T_{2g} منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات E_g .

إن تأثير يان - تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط المستويات الطاقة E_g و T_{2g} ، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات الإلكترونات معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات وحالات دوران السبين (أعلى وأسفل) [13,7]، وينص هذا التأثير على أن: "لأجل الشغل غير المتناظر للمدارات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر والطاقة في النظام"، وهذا يتم بالاستناد إلى الإلكترونات في الطبقة 3d للكاتيونات B، وبالإضافة إلى ذلك فإن مستويات المدارات E_g و T_{2g} تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة والتقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (9-I) وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو انضغاط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B كما تم الذكر سابقا [16,15,13]. والشكل (10-I) يوضح ذلك.



الشكل (9-I): انقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان-تيلر (J-T) [13].



الشكل (10-I): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a) الاستطالة و (b) الضغط [9].

5.2.I الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكايت:

منذ اكتشاف الأكاسيد البيروفسكيتية ABO_3 ركزت العديد من الأبحاث العلمية عليها، تتجلى أهمية هذه المركبات من خلال ثماني الأسطح BO_6 لأن أغلبية الأيونات A من العناصر القلوية أو الترابية النادرة لكون هذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطيسية، فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص النقل 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 اللذان يملكان إلكترونات في عصابة النقل، وبالتالي تجعل المركبات $LaCuO_3$ و $LaNiO_3$ مواد ناقلة [17-19]، كذلك فإن البيروفسكايت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات [20]. كما هو موضح في الجدول (3-I).

الجدول (3-I): أنماط بنية البيروفسكايت [20].

المركب	الخصائص الفيزيائية	التطبيقات
$CaTiO_3$	عازل	أمواج الميكروويف
$BaTiO_3$	فيرو كهربائي	ذاكرة الكمبيوتر (RAM)
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	بييزوكهربائي (كهروضغطي)	المجسات
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$	شبه ناقل	أشباه النواقل
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-x}$	ناقلية فائقة	كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية
$(Ln, Sr) CaO_{3-x}$	الناقلية المختلطة للإلكترونات والأيونات	نشر الغاز في الأغشية
$BaInO_{2.5}$	ناقل أيوني	إلكترو ليث خلية الوقود الصلب
$AMnO_{3-x}$	مقاومة مغناطيسية كبيرة	رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة

من أهم الخصائص المذكورة في الجدول (3-I) الخاصية الفيروكهربائية للمركب $BaTiO_3$ وتعني احتفاظ البلور 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 يتراخى نحو خمسة أيونات أو كسجين في الجسم الثماني وتخضع كل الأيونات Ti^{+4} المجاورة لهذا الفعل، وبناء على ذلك سيتم تشكيل لثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي. وتعد الفيروكهربائية خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) [20-22]، التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي.

ويظهر كذلك من خلال الجدول (3.I) خاصية النقل الأيوني خاصة لأيونات الأوكسجين، وتعد مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود والأغشية النفوذة للأوكسجين. فعلى سبيل المثال يعتبر المشتق البيروفسكايت $BaInO_{2.5}$ ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها إمكانية النقل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [23،20].

3.I تطبيقات البيروفسكايت :

إن مركبات البيروفسكايت بإمكانها تغيير خصائصها في حدود واسعة جدا ما يجعلها تمتلك إمكانات عالية الاستخدام فهي مفيدة للغاية ولها عدة تطبيقات متمثلة فيما يلي:

✓ أجهزة الاستشعار للغازات السامة والقابلة للاحتراق مثل أول أكسيد الكربون CO، ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 ، الميثان CH_4 ، أول أكسيد النيتروجين NO الخ. [25،24].

✓ الاحتراق الحلقى الكيميائي والذي يمتلك القدرة الكامنة في إحداث فصل CO_2 من الغازات المنبعثة من المداخل وعوادم السيارات بعد تفاعل احتراق الوقود الاحفوري [26].

✓ تستعمل في التطبيقات الكهرومائية كالمعالجة الكهروضوئية للماء لإنتاج الهيدروجين وخلايا الوقود الصلب (SOFC) [27].

✓ تستعمل أيضا كعامل محفز في الصناعة الكيميائية الحديثة، حيث تظهر خصائص مناسبة للحالة الصلبة [28].

✓ البيروفسكايت له دور فعال في إنتاج الخلايا الشمسية بناء على حالته الصلبة العضوية والغير عضوية (البيروفسكايت الهجين) ولإملاكه خصائص ممتازة للتطبيقات الكهروضوئية [29].

4.I الخلاصة:

في هذا الفصل تم تقديم عموميات حول مركبات البيروفسكايت التي تعتبر من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية ومن أكثر المركبات تنوعا من حيث خصائص الفيزيائية.

حيث سيتم في هذا العمل التعرف على خصائص إحدى هذه المركبات وهو $La_{0.8}(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.2}MnO_3$ وذلك باستعمال طرق وتقنيات محددة سيتم تطرق إليها في الفصل الموالي.

- [1] ج. رشيدة، "دراسة نظرية للخصائص الالكترونية والحرارية لمركب البيروفسكايت RbTaO_3 ", مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم، جامعة محمد بوضياف - المسيلة، الجزائر، (2021).
- [2] أ. كلزية، م. حسن، ع. الخوجة، اصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكايت $\text{O}_4(\text{Co}_{1-y}/\text{Cu}_y)$ $\text{Sr}_{2-x}/\text{Gd}_x$ المنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير (RUDDLESDEN_POPPER)، مجلة جامعة تشرين العلوم الأساسية، (2020)، المجلد (42)، العدد (2)، ص 97.
- [3] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [4] H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol 189. (1947). 261.
- [5] Atta, Nada F, Ahmed Galal, and Ekram H. El-Ads. "Perovskite nanomaterials–synthesis, characterization, and applications." Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications (2016): 107-51.
- [6] CLEAN ENERGY INSTITUTE (university of washington).
<https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>.
- [7] س. رحومة، ن. حومدي، "دراسة البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ ", مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2017).
- [8] M.S. MAHBOUB, Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$), Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, (2012).
- [9] خ. رزاق، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ", مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2018).
- [10] H. Menasra, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{1/3})_{0.5}] \text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, Algérie (2015).
- [11] ل. دواشي، م. مساوي، " تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ بطريقة محلول -هلام"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2020).
- [12] ع. سويد، "دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ من اجل: $x=0.25 \text{ _ } 0.5$ ", مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر، (2018).

[13] C. Autret, "Etudes de perovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétarésistance colossale", thèse doctorat, Université de Caen/Basse – Normandie, France, (2002).

[14] ع. م. بكوش، " تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب إكسوفرات CaFeO_2 "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2018).

[15] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", doctoral thesis, University College London, British, (2010).

[16] 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).

[17] J. L. Garcia - Munoz, J. Rodriguez - Carvajal, P. Lacorre and B. Torrance, Neutron - diffraction study of RNiO_3 (R= La, Pr, Nd, Sm) electronically induced structural changes across the metal - insulator transition, Phys. Rev. B 46 (8), (1992) 4414.

[18] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard and P. Hagenmüller, Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent LaCuO_3 et $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$, Mat. Res. Bull. 7, (1972) 913.

[19] G. Thornton, B. C. Tofield and A. W. Hewat, A neutron diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248\text{K}$, J. Solid State Chem. 61, (1986) 301.

[20] F. Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with perovskite related structures", Doctoral thesis, University Stockholm, Sweden, (2006).

[21] A.R. West, Basic Solid Chemistry, 2nd Edition, ISBN 0-471-98756-5, Wiley, (1999).

[22] J. C. Boivin and G. Mqiresse, Recent Material developments in fast oxide Ion Conductors, Chem. Mater. 10, (1998) 2870.

[23] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Possible high TC, superconductivity in the BA-La- Cu-O system Condensed Matter, 64 (2), (1986).

[24] M. Ghasdi, H. Alamdari, CO sensitive nanocrystalline LaCoO_3 perovskite sensor prepared by high energy ball milling. Sensors and Actuators B. (2010) ;148 :478–485. DOI : 10.1016/j.snb.2010.05.056.

- [25] J. W. Fergus, Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(2), (2007). 1169-1179.
- [26] 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.
- [27] س. حريز بالقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$ باستعمال انعراج الأشعة السينية"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2013).
- [28] Ishihara T. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, *Fuel Cells and Hydrogen Energy*. In: Ishihara T, editor. Springer Science Business Media, LLC; (2009). p. 1–16. Chapter 1.
- [29] Bao X, Wang Y, Zhu Q, Wang N, Zhu D, Wang J, Yang A, Yang R. Efficient planar perovskite solar cells with large fill factor and excellent stability. *Journal of Power Sources* ; 297 :53–58. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.081.

الفصل الثاني

الطرق والتقنيات المستعملة

II. 1 مقدمة:

ظل العلماء لسنوات عديدة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي وكانت المعلومات التي يجمعها العلماء معلومات سطحية وبسيطة وغير كافية لوصف وتفسير الظواهر البلورية، ومع مرور السنوات وإجراء العديد من الأبحاث العلمية تم اكتشاف طرق عديدة تساعد في تشخيص ودراسة البلورات دراسة دقيقة ونموذجية [1].

في هذا الفصل سيتم التعرف على بعض هذه الطرق والتقنيات أهمها الأشعة السينية التي تعد أهم الطرق في تحديد الخواص البلورية. كما تم التطرق إلى مطيافية الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية.

II. 2 الأشعة السينية (DRX):

II. 2.1 نبذة تاريخية:

في يوم الثامن من نوفمبر في صيف 1895م تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم الألماني رونتجين "Roentgen" [2]، الذي حصل على جائزة نوبل الأولى في الفيزياء عام 1901م [3]. قام رونتجين بتجربته التاريخية في فورنسبورغ بألمانيا [4]، حيث كان مهتما بتوليد أشعة المهبط وبالصدفة لاحظ حدوث انبعاث وميض (أشعة) من شاشة فلور سننتيه موضوعة على بعد عند حدوث تفريغ كهربائي في أنبوبة أشعة المهبط. منذ تلك اللحظة كرس رونتجين كل طاقته لدراسة خصائص هذه الأشعة المجهولة التي تسبب هذا الأثر [5]. وحتى يتأكد من أن هناك أشعة جديدة هي التي اخترقت تلك الأجسام ووصلت للشاشة قام بتجربة إضافية إذ وضع يد زوجته أمام الأنبوبة المفرغة وشاهد على الشاشة الفوسفورية صورة لعظام يدها مرفقة بالخاتم الذي كانت تلبسه. ومنه استنتج أنه اكتشف أشعة جديدة أطلق عليها اسم أشعة X لأنه لم يكن يعرفها [6].

وقد أقبل هذا الاكتشاف بكثير من الاهتمام في الأوساط العلمية، بعدها استطاع العالم ماكس فون لاوي "Max Von Laue" عام 1912م الجزم بذلك علمياً.

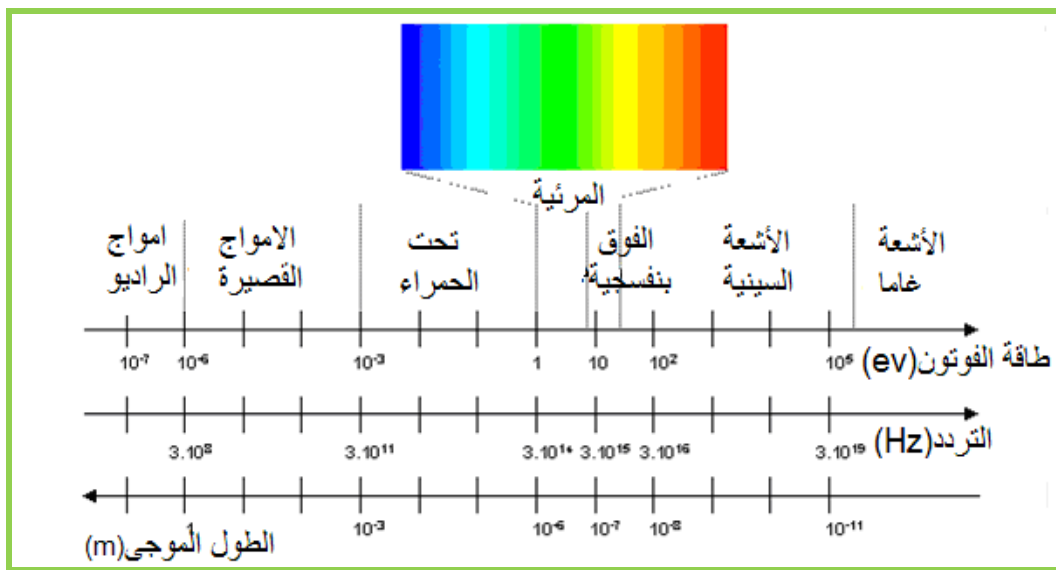
كما استطاع كنيبيج وفريدريك "Knipping and Friedrich" بعد عدة محاولات إجراء تجربة ناجحة لتشتت الأشعة السينية على بلورة كبريتات النحاس عام 1912م [7]. وقد لوحظ وجود بقع منتشرة حول البقع المركزية مكان سقوط الأشعة على اللوح نتيجة تشتت الإشعاع بواسطة المستويات الذرية للبلورة.

أظهرت هذه التجربة أن الأشعة السينية هي موجة كهرومغناطيسية وكشفت عن الطبيعة الدورية للبلورات، وتأسست طبيعة الموجة في عام 1913م مع تحقيق أول تجارب ماكس فون لاوي. وقد توصلوا بشكل قاطع إلى استنتاج أن الإشعاع يتكون من موجات وأن البلورة تتكون من ذرات مرتبة في شبكة فضائية [5].

إن قوة هذه الأشعة بدأت هائلة من خلال اختراقها الجدران المعتمدة وكشفها عن داخل جسم الإنسان أعطى لهذا الاكتشاف العلمي شهرة كبيرة، فتطورت الأبحاث حول استعمال هذه الأشعة في مجالات عديدة حيث كانت أول تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات، فبواسطة انعراج هذا النوع من الإشعاعات على الأجسام الصلبة أصبح بإمكان العلماء والباحثين تحديد كل المعلومات التي تتعلق بالبلورات من زوايا وزمر فضائية وأبعاد خلية وحدتها بعد ما كان ذلك غير متاح من قبل إلا شكليا [8].

2.2.II طبيعة الأشعة السينية:

إن الأشعة السينية في الأساس عبارة عن موجات كهرومغناطيسية مثل المرئية، فوق البنفسجية، تحت الحمراء، الأمواج الراديو والأشعة جاما [9]. كما هو موضح في الشكل (1-II).



الشكل (1-II): الأشعة السينية في سلم الأطول الموجية [10].

وتقع بين النطاق الذي يمتد بين الأشعة جاما ذات الطاقة العالية وفوق البنفسجية ذات الطاقة الأقل. وبالتالي هي أشعة غير مرئية ذات تردد كبير على عكس طولها الموجي (λ) ويعبر عنه بالأنشغروم Å، الذي يتراوح بين 0.1 Å (وهو الحد الأدنى للأشعة جاما) و 100 Å (وهو الحد الأقصى للأشعة فوق البنفسجية) هذه الحدود ليست دقيقة فهي تختلف باختلاف طريقة إنتاجها أي ما يعادل مجالها الطاقوي ويقابل هذا المدى مجال طاقي (0.1 Kev-100 Kev) على الترتيب. فهذه الطاقة كافية لنقل الإلكترونات من الطبقة الداخلية بين كل المستويات [1, 11, 13].

للأشعة السينية عدة ميزات، حيث تمتلك أساسا طبيعة مشتركة تميزها بتفاعلاتها مع المادة، فالوسيط الذي يميز كلا منها هو الطولي الموجي (λ) أو طاقة الفوتون E الذي هو جسم ذو كتلة معدومة غير مشحون ينتقل بسرعة الضوء وينقل كمية طاقة مكتمة.

تملك الأشعة السينية ككل أشكال الطاقة المنبعثة خاصية مزدوجة موجية وجسيمية، يمكن تشبيهها في الحالة الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء تعطي طاقتها [14]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-II)$$

حيث:

- h : ثابت بلانك ($h = 6.626.10^{-34} \text{ j.s}$).
- C : سرعة الضوء ($C = 3.10^8 \text{ m/s}$).
- λ : الطول الموجي (m).

وبإدخال القيم العددية نحصل على علاقة بسيطة بين الطاقة والطول الموجي [11]:

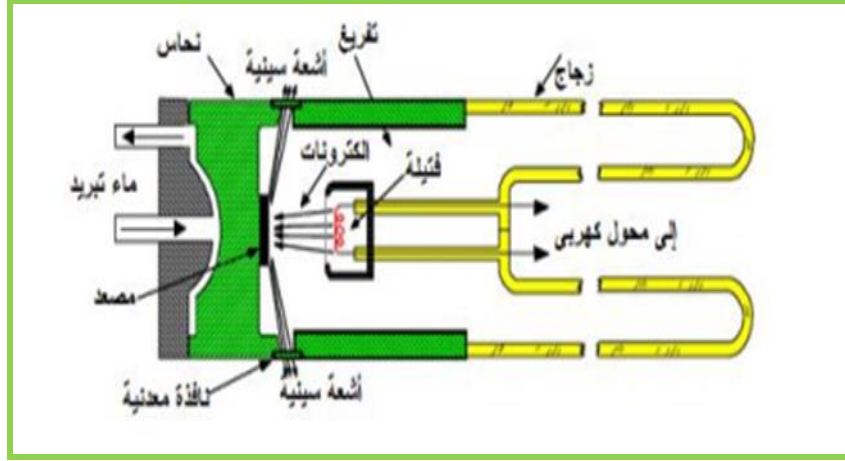
$$E(\text{ev}) = 12398 / \lambda(\text{\AA}) \quad (2-II)$$

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين $0.5 \text{ \AA}$ إلى $2.5 \text{ \AA}$ [9].

3.2.II طرق إنتاج الأشعة السينية :

1.3.2.II توليد الأشعة السينية من أنبوبة كوليديج:

تتولد الأشعة السينية في أنبوبة عرفت تاريخياً بأنبوبة كوليديج، تتكون هذه أنبوبة من حبيبة زجاجية مخلاة من الهواء إلى درجة كبيرة جداً (10^{-3} - 10^{-4} mmHg) ومن إلكترونين يشكلان المهبط والمصعد في هذه الحبيبة الموضحة في الشكل (2.II) يتكون المهبط من مادة غنية بالإلكترونات ويدعى أيضاً فتيل حيث يعتبر مصدراً للحزمة الإلكترونية، ويصنع هذا الفتيل بشكل لولبي من مادة التنغستين عادةً وذلك لسببين، كون التنغستين يتميز بعدد ذري كبير ($Z=74$) ويمتلك درجة انصهار كبيرة جداً ($T_{fw}=3370\text{C}^0$)، يحاط فتيل التسخين بأسطوانة مشحونة سلباً تدعى أسطوانة التركيز، وذلك من أجل تجنب تباعد الإلكترونات الصادرة عن فتيل بسبب تدافع الإلكترونات فيما بينها. أما المصعد فهو عبارة عن صفيحة معدنية تصنع في أغلب الأحيان أيضاً من مادة النحاس [15].



الشكل (2-II): رسم تخطيطي لأنبوبة كوليدج [16].

بعد ذلك تسرع الحزمة الإلكترونية الصادرة عن الفيلament باتجاه المصعد تحت تأثير جهد عالي يطبق بين المهبط والمصعد يصل حتى 60KV وبنتيجة ذلك تصطدم حزمة الإلكترونات المسرعة بذرات المصعد الموضوع بشكل مائل بالنسبة لمسار الحزمة الإلكترونية (يصنع زاوية صغيرة في حدود 20°) مما يؤدي إلى اختراقها وينشأ عن ذلك تأثيرات متبادلة بين إلكترونات الحزمة الساقطة وبين ذرات مادة المصعد، وهذا يؤدي في نهاية المطاف إلى إصدار الأشعة السينية من منطقة مميزة من المصعد تدعى بالنافذة (وتدعى أيضاً بالمحرق أو البؤرة)، يقابل تحرك حزمة الإلكترونات من المهبط باتجاه المصعد تيار عكوس ذات شدة I يدعى بالتيار المصعدي أو الملي أمبيري [15].

2.3.2.II إنتاج الأشعة السينية من المادة:

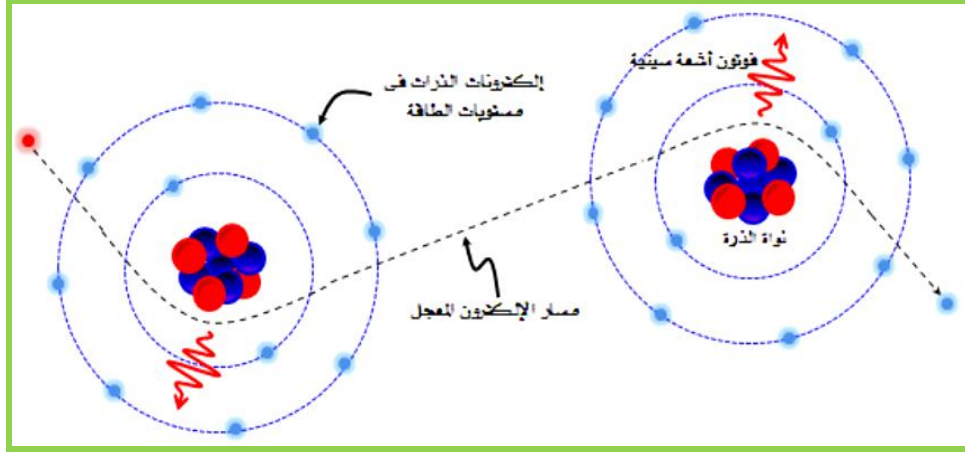
• الطيف المستمر:

من الغريب أن الإشعاع المصاحب للطيف المستمر قد أطلق عليه إشعاع الفرملة هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسية هو ما يحدث للإلكترونات المكونة للحزمة الساقطة على المصعد حيث إنها تعاني من حدوث تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات الهدف أي المصعد، أما الانقطاع المفاجئ للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحول الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة كما يوضحه الشكل (3-II). ويمكن تلخيصه بالمعادلات التالية:

$$w = e.v = hv_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (3-II)$$

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{E} = \frac{12398}{E (ev)} \quad (4-II)$$

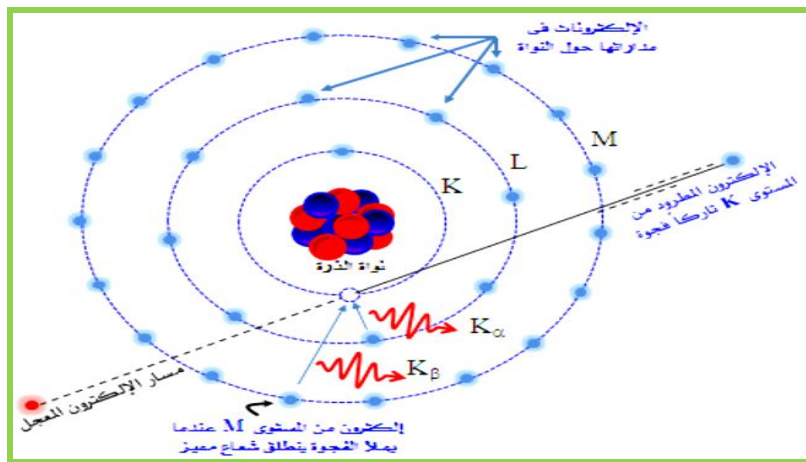
وحيث إن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري لمادة المصعد، لذا يستخدم عادة مصعد من عنصر ذي عدد ذري كبير ويطلق عليه جهد كهربائي مرتفع [18،17].



الشكل (3-II): رسم توضيحي للطيف المستمر [19].

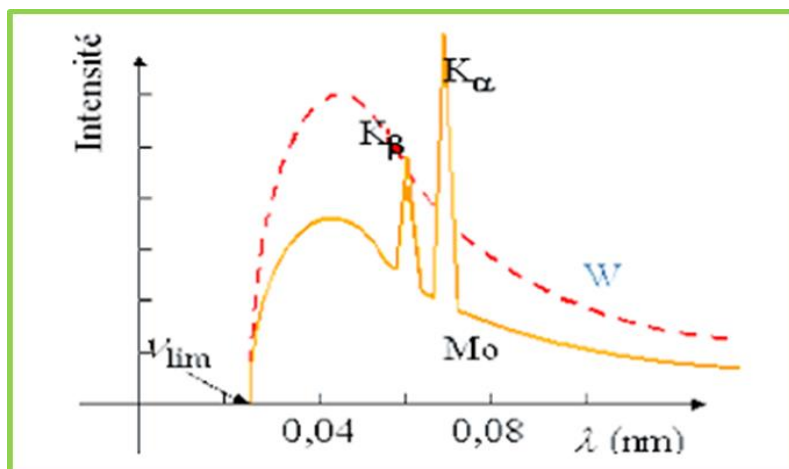
• طيف المميز:

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطي لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد ويكون لفوتونات الإشعاع المستمر ما يكفي من الطاقة لطرده الإلكترونات التي تشغل مدارات داخلية للذرات كما في الشكل (4-II)، وينشأ ثقب في أحد المدارات وبالتالي تصبح الذرة في حالة إثارة وتميل إلى العودة إلى حالتها الأساسية، ويحدث بعد ذلك أن ترتد تلك الذرات إلى الحالة المستقرة، ويصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة ويشمل هذا الطيف المميز للأشعة السينية مجموعة من الخطوط تسمى بسلسلة من الحروف K، L، M... الخ، تأخذ أطوال موجية محددة وخاصة بكل عنصر [17].



الشكل (4-II): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية [18].

إن الشكل (5-II) يمثل التوزيع الطيفي للأشعة السينية حيث يتكون من طيفين الأول مستمر (الخط المستمر) والثاني مميز (الخط المنقطع).



الشكل (5-II): التوزيع الطيفي للأشعة السينية [20].

يتغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغير نوع الهدف المستخدم في أنبوبة كوليديج، والجدول (1-II).
يعطي بعضاً من تلك الأطوال الموجية للخطوط المميزة [21].

الجدول (1-II): الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعاً في مجال علم البلورات بالأشعة السينية [21].

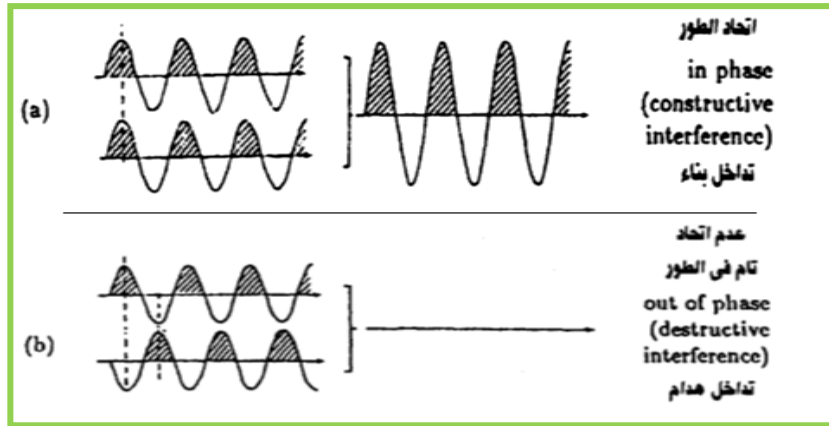
المصدر (الهدف)		الطول الموجي λ	
	Z	K α	K β
Chromium الكروم	24	2.29	2.08
Iron الحديد	26	1.93	1.75
Cobalt الكوبالت	27	1.79	1.62
Nickel النيكل	28	1.66	1.50
Copper النحاس	29	1.54	1.39
Molybdenum الموليبدنيوم	42	0.709	0.632

3.II انعراج الأشعة السينية على البلورات:

إن تقنيات انعراج الأشعة السينية هي تقنية من التقنيات التحليلية التي تعطى معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة للمواد البلورية.

1.3.II مفهوم الانعراج:

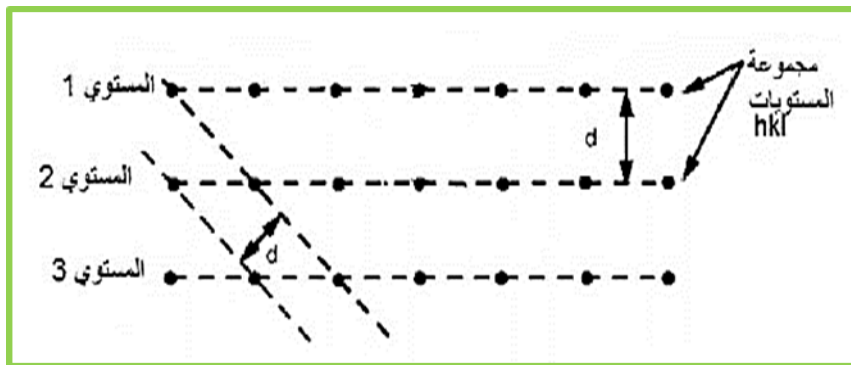
يعرف الانعراج (الحيود) على أنه ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وأبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج، وهي عبارة عن زجاج أملس يوضع فيها خطوط من معدن النحاس، حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات مقدارها d وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة، مرتين، 3 مرات أو عدد كامل (طبيعي) من الطول الموجي فإن التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة والشكل (6-II) يوضح ذلك [22].



الشكل (6-II): التداخل البناء والتداخل الهدام [17].

2.3.II المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلورة وفق ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم مصطلح الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مجموعات من المستويات الذرية المتوازية ومتباعدة بمسافة متساوية (ويرمز لها بـ d_{hkl}) وعادة يعتمد الإشارة إلى مجموعة متوازية منها بثلاثة أرقام تدعى قرائن ميلر تكتب بالشكل (hkl) وتسمى بالمستويات الشبكية والشكل (7-II) يوضح ذلك [12].



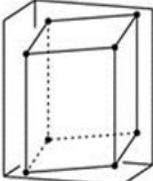
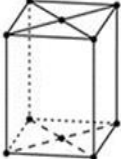
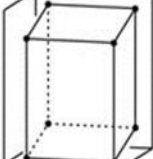
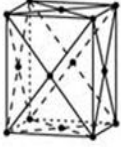
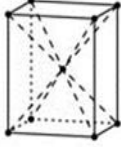
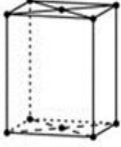
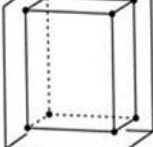
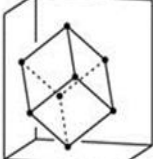
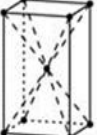
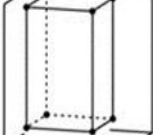
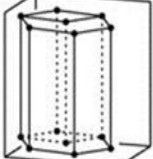
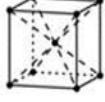
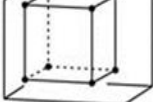
الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [12].

3.3.II الشبكات البلورية :

بعد اكتشاف انعراج الأشعة السينية على البلورات وفي السنوات الأولى من القرن العشرين بدأت دراسة الخواص الفيزيائية للحالة الصلبة وفقاً لمفاهيم الفيزياء الذرية، وأظهرت النتائج النظرية والتجريبية آنذاك بوضوح أن البلورة تتشكل من ترتيب دوري للذرات، وهذا ما جعل اهتمام الفيزيائيين ينصب حول النماذج البلورية وتصنيف البلورات حسب خلية الوحدة (Unit Cell) [16].

يقصد بخلية الوحدة على أنها أبسط تركيبية إذا ما تكررت في الاتجاهات الثلاثة وفق متجهات الوحدة لكل منها ومجموعها يشكل البلورة، ولكل شبكة بلورية لها نظام إحداثيات بلوري منفرد بها يمكن تعريفه من خلال متجهات القاعدة الثلاث a ، b و c التي تكون الخلية الأساسية، وبخلاف النظام الإحداثيات الديكارتي فإن الإحداثيات البلورية لا تكون بالضرورة متعامدة ومتجهات القاعدة قد لا تكون متساوية، وقد صنفها عالم البلورات الفرنسي برافيه "Bravais" إلى أربعة عشرة نوعاً تدرج تحت سبعة أنظمة بلورية رئيسية كما يوضحها الجدول (2-II). عدد هاته الشبكات محدود بعدد الطرق الممكنة لترتيب النقاط الشبكية بحيث تكون البيئة المحيطة بأي نقطة منها مماثلة تماماً للبيئة المحيطة بأية نقطة أخرى. يمكن أن تكون شبكة برافيه بسيطة إذا كانت نقاطها عند الأركان فقط ويرمز لها بالحرف P ، وعندما تشتمل على نقاط إضافية في مواضع خاصة فإنها تكون ممرضة الأوجه (F) فقط، أو ممرضة الجسم (I)، أو ممرضة القاعدة (C). بصفة عامة تتعلق محاورها بستة وسائط بلورية وهي المتجهات a ، b و c والزوايا المحصورة بينها α ، β و γ [16-11].

الجدول (2-II): تصنيف الشبكات البلورية حسب برافيه مع أمثلة لها [16].

أمثلة فلزية	شبكات ممرزة الوجوه Face-centred (F)	شبكات ممرزة الجسم Body-centred (I)	شبكات ممرزة القاعدة Base-centred (C)	شبكات بسيطة Primitive (p)	النظام البلوري System
أكسنيت Axinite $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					ثلاثي الميل Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
أمفيبول Amphibole $\text{Na}_2 \text{Co}_3$					الوحيد الميل Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
أوليفين Olivine Barytes AgNO_3					المعيني القائم Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
كالسيت Calcite As					الثلاثي Trigonal Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
زركون Zircon KH_3PO_4					الرباعي Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
أباتيت Apatite كوارتز Quartz Zn					السداسي Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
غارنت Garnet ماغنتيت Magnetite					المكعبي Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4.3.II قانون براغ :

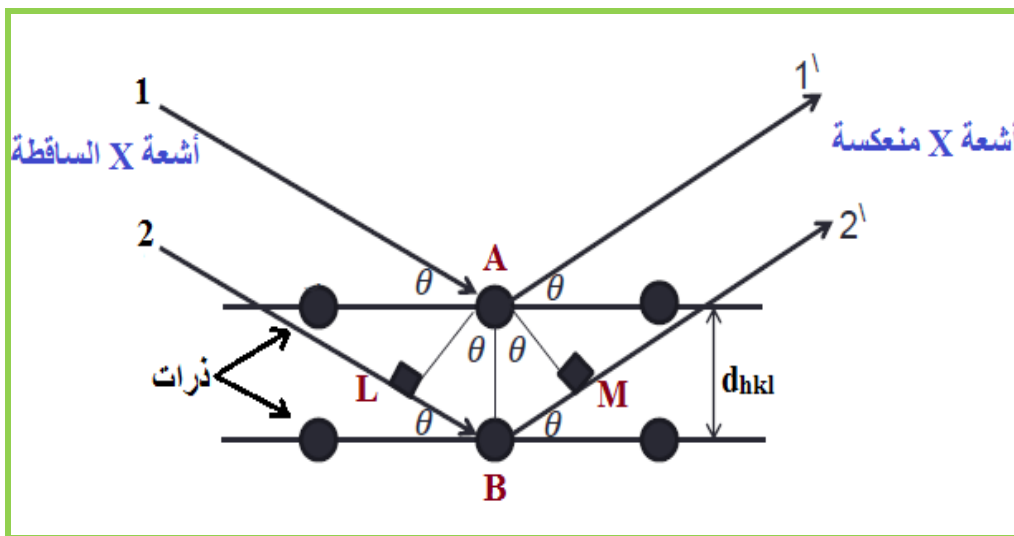
تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ، الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط من مواقع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء [16]. كما يوضحه الشكل (8-II).

لحدوث هذا التداخل البناء يجب توفر الشرط الازم المتمثل في قانون براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية [23]:

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

حيث:

- n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.
 - θ : زاوية سقوط الأشعة وتسمى بزاوية براغ.
 - λ : طول الموجة.
 - d_{hkl} : البعد بين مستويات الشبكة البلورية التي تحددها قرائن ميلر.
- تعرف العلاقة السابقة بقانون براغ وتصف الوضع الزاوي للشعاع بدلالة λ و d_{hkl} [13].



الشكل (8-II): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [13].

4.II الطرق التجريبية لتسجيل شكل الانعراج :

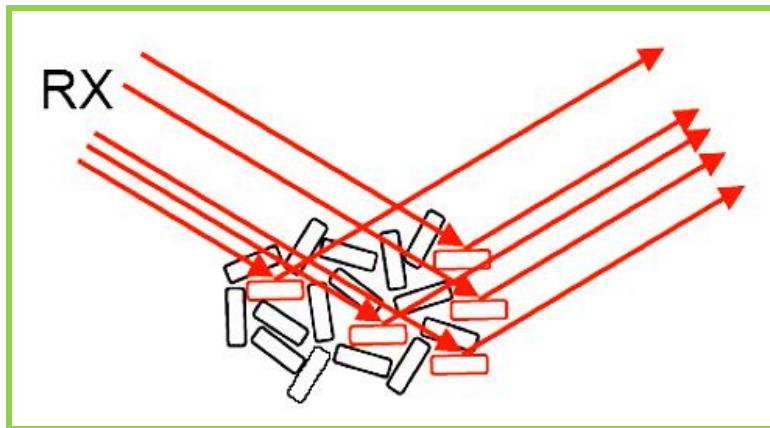
توجد طرق عديدة لتسجيل شكل الانعراج والتي تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [24].

1.4.II الانعراج من البلورات الاحادية:

يقصد بالبلورة الأحادية هي البلورة التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي انقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية). وانعراج الأشعة السينية منها يعد الطريقة العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري والجزيئي وهي تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الانعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية بها عدادات لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات [1].

2.4.II الانعراج من البلورات المتعددة (المساحيق) :

يعرف المسحوق على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، هذه البلورات الصغيرة جدا في الحجم تكون حبيبات المسحوق التي تعرف بـ "Le grain" وتكون موزعة بشكل عشوائي كما في الشكل (9-II)، وبالتالي فهي تحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [1].



الشكل (9-II): انعراج الأشعة السينية من البلورات المتعددة [11].

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة، بل توجد على هيئة كتل ويتم تحصل على مسحوق عن طريق طحن المادة حتى يصير القد الحبيبي أقل ما يمكن حتى تكون منها عينة لتصوير الانعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج على المساحيق لهما نفس المبدأ الأولى تعرف بآلية "ديباي-شيرر" أما الثانية عن طريق "جهاز الانعراج الآلي" [13].

1.2.4.II آلية ديبي-شيرر:

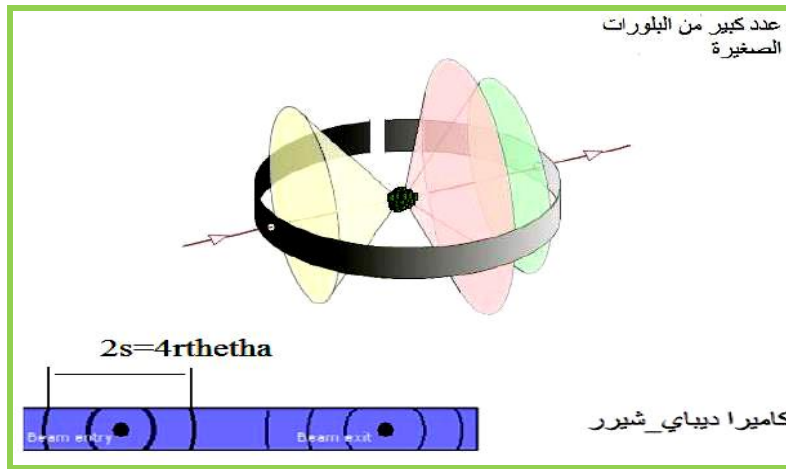
اكتشف "ديبي" عام 1910م طريقة التحليل البنائي للمواد البلورية التي على شكل مسحوق بواسطة أشعة X، واشترك معه في هذا "بول شيرر" وأطلق على هذه الطريقة اسم طريقة "ديبي-شيرر" [25].

تعتمد طريقة ديبي - شيرر على تركيب بسيط وذلك بوضع فيلم على شكل شريط في غرفة ديبي-شيرر، حيث توضع العينة على محور الكاميرا ويتم توجيه الشعاع الساقط عموديا على المسحوق، فتشكل الأشعة المنعكسة من المستوي (hkl) مخروطا يقطع شريحة الفيلم في خطوط بنصف زاوية 2θ ، وتظهر على شكل حلقات متحدة المركز كل منها هو مسافة شبكية (أنظر الشكل II-10) تحسب بالطريقة التالية:

إذا كان نصف قطر الفيلم هو R والمسافة بين خطين متماثلين 2S فإن زاوية الانعراج تحسب بالعلاقة التالية:

$$2\theta = S/R \quad (6-II)$$

وبمعرفة طول موجة الأشعة λ نقوم بتطبيق قانون براغ لنجد المسافة الشبكية d_{hkl} [25،11].

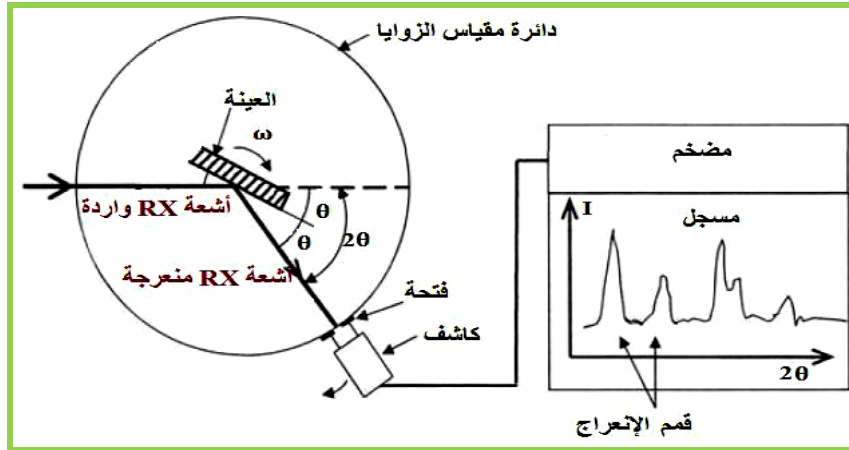


الشكل (II-10): رسم توضيحي لطريقة ديبي-شيرر [11].

2.2.4.II جهاز الانعراج الآلي:

لجهاز الانعراج الآلي نفس مبدأ عمل الطريقة السابقة طريقة "ديبي-شيرر" فيشمل هذا التركيب أنبوبة 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 تنعكس لتكون أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة

فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها وبقياس شدة الإشعاع X بدلالة الزاوية 2θ المشكلة مع حزمة هذه الأشعة تسمى المنحنيات المتحصل عليها بمخططات انعراج (Diffractogrammes) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة الزاوية 2θ (I, d_{hkl}) أو ($I, 2\theta$)، حيث بواسطة عداد خاص تتم عملية قياس شدة الأشعة [20].



الشكل (11-II): المخطط الوظيفي لجهاز الانعراج الآلي [11].

5.II طريقة ريتفيلد "Rietveld":

تستخدم هذه الطريقة لتحديد الثوابت الشبكية البلورية في حالة المساحيق، وهذه الطريقة تم وضعها عام 1969م من طرف العالم ريتفيلد "Rietveld" من خلال مقالته في تحسين نتائج البنية، وفي عام 1977م تم تطبيقها من قبل "Taylor" و "Malmros" وذلك على نطاق واسع لبيانات انعراج الأشعة السينية، حيث تعد من الإجراءات الأكثر فعالية لتحليل المخططات البيانية لانعراج الأشعة السينية من المساحيق، ويمكن استخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد [26]. وتعتمد في تحليلها على الفرق بين المخطط النموذجي المفترض (النظري) والمخطط التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج، ولكي يحدث التوافق بين المخططين يجب أن يتقارب معامل التوافق (GoF) من الواحد، وتعطى عبارته بالعلاقة التالية [27]:

$$GoF = R_{wp} / R_{exp} \quad (7-II)$$

حيث:

■ R_{wp} : عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون وهو اختصار لـ R-weighted pattern الذي يعتبر أكثر قيمة، بحيث كلما زاد عدد القمم كلما كان الحصول على قيمة جيدة لـ R_{wp} ، وهي أقل قيمة له يمكن الوصول إليها بعد إجراء عملية التحسين، علما أن القيمة المثالية هي $R_{wp} = 0$. وتكتب عبارته بالشكل التالي [27]:

$$R_{wp} = \sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2 w_i^2 / \sum_i (y_{oi})^2 \quad (8-II)$$

حيث:

▪ y_{ci} ، y_{oi} : الشدة الملاحظة والشدة المحسوبة على الترتيب.

▪ w_i : عامل التوزين Weighing لنقطة i.

▪ R_{exp} : عامل الموثوقية المتوقع وهو اختصار لـ R-expected pattern. وللحصول على قيمة مثالية له يجب أن يقترب قيمته من المعامل R_{wp} وبالتالي نتحصل على معامل توافق (GoF) قريب من الواحد. وعلاقته تعطى بـ [27]:

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i (y_{oi})^2]^{1/2} \quad (9-II)$$

حيث:

▪ N : عدد النقاط في طيف انعراج المسحوق الملاحظ.

▪ P : عدد الوسائط المحسنة.

6.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

اكتشفت من قبل عالم الفلك البريطاني "ويليام" عام 1800م، عندما قام بتجربة قياس اختلاف الحرارة بين ألوان الطيف المرئي المختلفة، فلاحظ ازدياد درجة الحرارة بعد اللون الأحمر من الطيف المرئي فتم تسميتها "الأشعة تحت الحمراء"، وتوالت بعدها اكتشافات ودراسات حولها، وتستخدم إلى اليوم في شتى المجالات الصناعية والطبية والتقنية.

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل الطرق المتبعة في المخبر وهذا فيما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد، حيث تقع في منطقة بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية، وطيف الموجات القصيرة (الميكروويف) في طيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء وترددها أقل من أشعة الحمراء وأعلى من أشعة الميكروويف. كما أنها لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة، ولكن يمكن التصوير بها في الظلام الدامس، لأنها تعتمد على الإشعاع الحراري للأجسام [28].

ينقسم نطاق الأشعة تحت الحمراء حسب العدد الموجي إلى:

الجدول (3-II): مجال الأشعة تحت الحمراء [28].

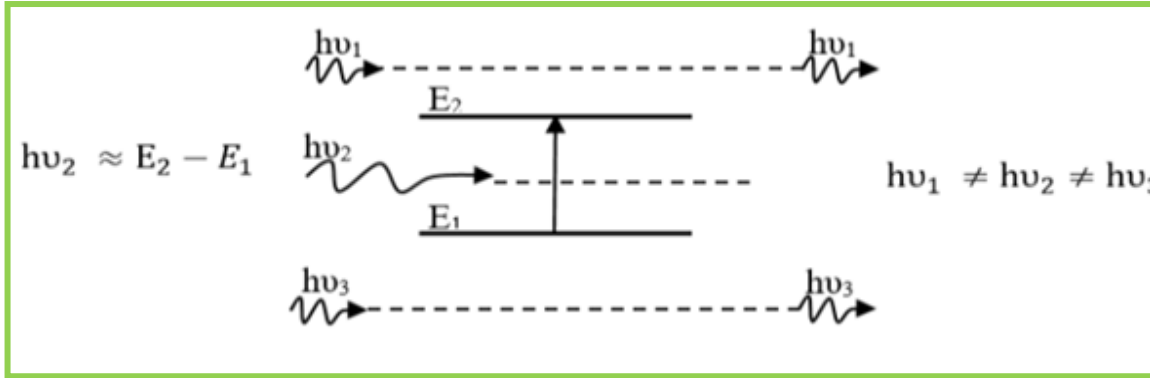
المنطقة	العدد الموجي (cm^{-1})	الطول الموجي (μm)
الأشعة تحت الحمراء القريبة	4000 _ 13300	2.5 _ 0.75
الأشعة تحت الحمراء المتوسطة	400 _ 4000	25 _ 2.5
الأشعة تحت الحمراء البعيدة	20 _ 400	500 _ 25

إن أغلب التحليلات الطيفية تجري في منطقة أشعة تحت الحمراء الوسطى حيث تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية، والبحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [21].

1.6.II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز جزيئات المادة طبيعياً حول موضع توازنها بسعات صغيرة جداً فعندما تسقط على المادة أشعة تحت حمراء فإن:

جزيئات المادة يحدث لها تجاوب مع تواتر الفوتون الوارد، فإن كان تواتر هذا الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء، فيمتص هذا الأخير وعندها يصبح هذا الجزيء في حالة مثارة [29].



الشكل (12-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [30].

يوضح الشكل (12-II) الفوتون الوحيد الذي يمتص هو فوتون طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$)، ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [31].

2.6.II مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

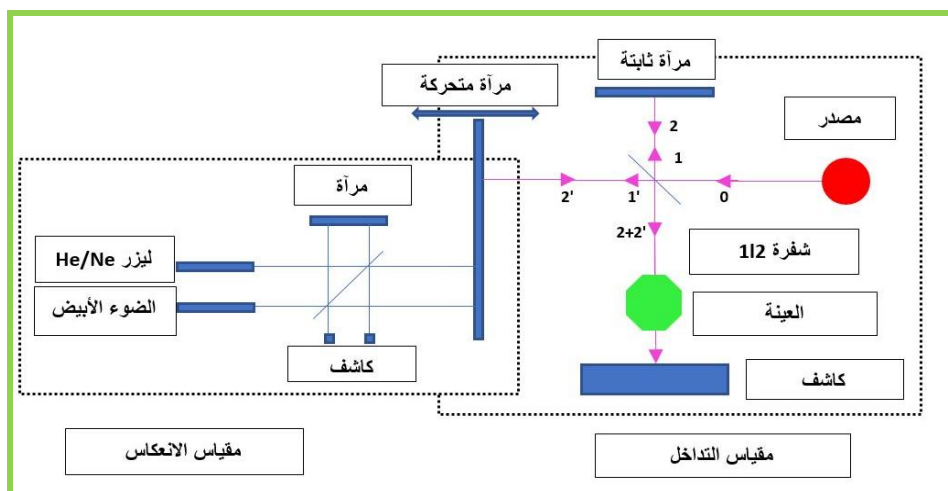
تم استعمال جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Thermo scientific nicolet iS5) الموضح في الشكل (II-13).



الشكل (II-13): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

ويعتمد هذا الجهاز على المبدأ التالي [32]:

- إرسال حزمة ضوئية من المصدر.
- توجه الحزمة الضوئية بواسطة موشر إلى حزمتين إحداهما توجه لمرآة ثابتة والأخرى إلى مرآة متحركة.
- ثم تجمع الحزمتين في نفس المسار لتمر على العينة المراد تحليلها.
- تعبر الأشعة كاشف مرتبط بجملعة تضخيم ويتم تسجيلها وتقاس شدة الإشارة وتحول إلى إشارة رقمية.
- يتم حساب تحويل فورييه (عملية تحويل رياضية) فنحصل على طيف الأشعة تحت الحمراء.



الشكل (II-14): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [31]

7.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV_Visible) :

لدراسة الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية وتقدير الفجوة الطاقية يتم استعمال تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية nm (200 _ 380) و nm (380 _ 780) [28].

1.7.II تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية (UV_Visible):

- أخذ كمية قليلة جدا من العينة المراد دراستها.
- وزن 150 mg من كبريتيد الكاديوم.
- خلط الوزنين معا في المطحن للحصول على توزيع متجانس لكلا العنصرين.
- نقل الخليط إلى قالب العينة وتوزيعه بشكل مساو، ثم وضعه في المكبس.
- يضغط الخليط في المكبس تحت ضغط 7 طن تقريبا حتى يصبح قرص.

2.7.II مبدأ التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، حيث يمتص أو ينفذ جزء من الشعاع الساقط عبر العينة.

عندما يتم امتصاص الضوء من قبل المادة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تحدث اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى [33].

3.7.II مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

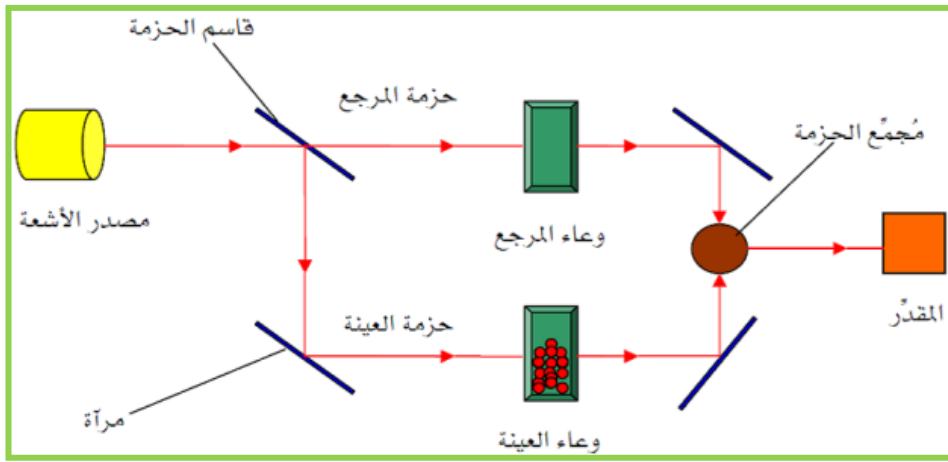
تم استعمال جهاز من النوع (Spectrophotometer SHIMADZU UV) كما هو موضح في الشكل (15-II) التالي:



الشكل (15-II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

ويعتمد هذا الجهاز على مبدأ التالي [23]:

- ترسل حزمة من الأشعة انطلاقاً من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساساً من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتريوم).
- تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد للطول الموجي فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين.
- توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لها لتتقسم إلى حزمتين إحداها تمر عبر العينة والأخرى توجه نحو مرجع (يكون عادة من الزجاج).
- توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها تبعا للطول الموجي، والشكل أدناه يعطي رسماً تخطيطياً لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل (II-16): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي لثنائي الحزمة [23].

8.II خلاصة:

تضمن هذا الفصل انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية والأكثر شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة. حيث تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها إلى قانون براغ الذي تم الإشارة إليه سابقاً، وكذلك عرض مفاهيمها الأساسية (طبيعتها، كيفية توليدها وانعراجها على البلورات). ثم تم التطرق إلى باقي طرق التحليلية المستعملة لتحديد خواص مركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ وهي مطيافية الأشعة تحت الحمراء وتحليل الطيفي فوق البنفسجية.

سيتم في الفصل الموالي عرض وتحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها تجريبياً.

- [1] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2005).
- [2] خ. رزاق هبلية، ر. طالي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2018).
- [3] N. HAMDOUNI, "SPECTROSCOPIE ET STRUCTURE CRISTALLINE DU DIBROMODURENE", mémoire magister en physique, université mentouri Constantine, Algérie (2007).
- [4] ه. أ. الخطيب، "مبادئ الإشعاع والوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري العلمية، عمان الاردن.
- [5] م. يوسري، "الباب الخامس – حيود الأشعة السينية في البلورات- 5"، جامعة المنصورة، مصر (2016).
- [6] أ. فؤاد باشا، م. نبيل يس، د. فوزي حامد عبد القادر، د. شريف أحمد خيرى، "أساسيات العلوم الفيزيائية"، دار الفكر العربي، الطبعة الأولى، (2007).
- [7] M. LIFA SAID, "Synthèse Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et de l'acide oxalique $2[1/2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4 - (\text{H}_3\text{O}^+) 2(\text{H}_2\text{O})$ ", mémoire magister en chimie, université mentouri Constantine, Algérie (2009).
- [8] ا. د. يسرى مصطفى، "فيزياء الحالة الصلبة الباب الخامس حيود الاشعة السينية في البلورات"، ام القرى جامعة المنصورة، منشورات الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر _ ليبيا.
- [9] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الايوني في المركب $\text{SrFeO}_{2.5}$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2015).
- [10] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", Mémoire de Magistère, Univers-ité Mentouri - Constantine, Algérie (2010).
- [11] س. تامة، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5}$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2013).
- [12] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر (2012).
- [13] ك. بكاكرة، دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{2.5}$ ، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2015).

- [14] ع. م. بكوش، "تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب إكسوفرات CaFaO_2 "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2018).
- [15] ن. دلال، ب. صفاء، "تحضير ودراسة بنية أحد مركبات العائلة فائقة الناقلية Bi-2223 المطعم بعنصر السماريوم"، مذكرة ماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، 2021.
- [16] ف. عوض، ع. الزغبي، "الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق، (2013-2014).
- [17] ع. نعيمة، م. سليمان، علم البلورات ولأشعة السينية، دار الفكر العربي، مصر، (2005).
- [18] د. صالح محمد متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية - الرياض، (2015).
- [19] سعيدة حريز بالقاسم، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب من $\text{Ca}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{FeO}_{2.5}$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2013).
- [20] ع. بابكر حسب الرسول العطاء، ت. يوسف عبد الدائم عيسى، ت. ناصر أحمد على، "تحديد تراكيز العناصر المكونة للشعر باستخدام جهاز فلورة الأشعة XRF السينية"، درجة البكالوريوس، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، (2016).
- [21] The Science of Clays: Application an industry, Emgemering and Envonement, Swaprna Mukherjee, Springer Science and Business, Media 9 oct (2013), 335 pages.
- [22] M. KATIH. "Condition de diffraction des rayon X par cristal". Tétouan (2009).
- [23] ن. تومي، "دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S^{2-}) على الخصائص البنيوية والضوئية الأغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2019).
- [24] مسعودة نصيرة، استعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ ، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2012).
- [25] ص. لينا، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2019).
- [26] L. Lutterotti, "Introduction to diffraction and the Rietveld method", Labortoritorio en etecnologia scienza dei materiali (2012).
- [27] ف. أ. حسين قادر، ف. م. طعمة عباس، "تحضير مركب $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3)$ النانوي بطريقة السول-جول ودراسة خصائصها التركيبية"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 29 العدد 1 (2016).
- [28] ر. م. محمد، "الطيف الكهرومغناطيسي"، قسم الالكترونيات والكهرباء، 2019/12/17.

[29] س. بضياف، "تحديد التركيب الجزيئي للأنصاف الحبيبية المختلفة لرمال الكثبان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، أطروحة دكتوراة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2016).

[30] D, Ouarda. Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique. Diss. Thèse de Magister, Université de Constantine, (2007).

[31] ز. فرحات حميدة، ص. صمامة، "دراسة بعض الخصائص البصرية لاغشية اكسيد النيكل (NIO) المطعمة تطعيمًا مزدوجًا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)" مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر- الوادي، الجزائر، (2020).

[32] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).

[33] المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، "طرق التحليل الطيفي"، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، المملكة العربية السعودية، (1429) هـ.

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب



1.III مقدمة:

شهدت السنوات الأخيرة تقدماً هائلاً في مجال علم البلورات، وهذا من خلال الجهود المبذولة من طرف العلماء لتحديد البنى البلورية لمختلف المركبات الكيميائية، وهذا ما يؤدي إلى تسهيل دراسة الخواص الفيزيائية للمواد من أجل إيجاد حلول للعوائق التي تقف أمام استخدامها في مختلف المجالات، وبالتالي توسيع نطاق استعمالها. ومن بين الطرق والتقنيات التجريبية التي تسمح بتحديد البنى البلورية انعراج الأشعة السينية. ولقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطوير أجهزة الانعراج الآلية وبرامج معالجة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج "Fullprof" [1]، "MAUD" [2]، "Rietveld" [3]، حيث هذا الأخير هو الذي سيتم اعتماد عليه في هذه الدراسة وذلك بالاستعانة بطريقة "Rietveld" لتحسين البيانات.

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ودراسة خواصه البلورية حيث تم في هذا الفصل شرح خطوات ومراحل الدراسة التجريبية بدءاً من تحضير العينة على شكل مسحوق بطريقة محلول-هلام (Sol-Gel)، وثم دراستها بواسطة انعراج الأشعة السينية لنجري تسجيل البيانات ومعالجتها بطريقة "Rietveld" وسيتم عرض النتائج المتحصل عليها.

2.III الطريقة التجريبية محلول-هلام (Sol-Gel) المتبعة في تحضير العينات:

تم اكتشافها منذ حوالي 200 سنة، ولقد دخلت مجال الصناعة خلال ستينيات القرن الماضي، إلا أن استخدامها تزايد في السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات لا تملكها طرق الاصطناع التقليدية كطريقة المحلول الصلب. تعد هذه الطريقة إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات "الكيمياء الرطبة" التي تستخدم المحاليل خلال التحضير، وتعتمد هذه الطريقة على إذابة مساحيق المواد الأولية في الماء المقطر أو محلول كيميائي آخر، نتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة مساحيق المركبات المستعملة يتشكل ما يعرف باسم "Sol" وهو أشبه بمائع تعلق به رواسب لحبيبات فائقة النعومة، يوضع المحلول المتشكل على درجة حرارة معينة حتى تبخر المذيب لتكوين الهلام "Gel" ثم يجفف للحصول على مسحوق متجانس للعينة [4].

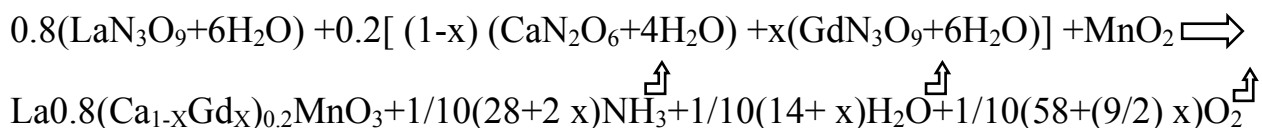
3.III تحضير العينات (المساحيق):

1.3.III المواد المستعملة في تحضير العينات:

في هذه الطريقة نستعمل عادة العناصر المكونة لعينة المركب المدروس كمواد أولية فمثلاً في حالة مركب البروفيسكيت $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ تم استعمال كل من:

- نترات الكالسيوم $(\text{CaN}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O})$.
- نترات اللانثانيوم $(\text{LaN}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O})$.
- نترات الغادولينيوم $(\text{GdN}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O})$.
- أكسيد المنغنيت (MnO_2) .

ويوصف التفاعل الحادث وفق المعادلة (1-III).



عند دراسة المركب تم التغيير في نسبة التطعيم للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ حيث: $0 \leq x \leq 0.20$. ثم دراسة تأثير التطعيم على الخواص البنيوية والضوئية للمركب.

2.3.III خطوات التحضير:

في هذا الجزء تم تحضير العينات بدقة كبيرة ففي كل مرة تتغير فيها نسبة التطعيم x تتغير معها الحسابات المطلوبة في تحضيرها من تحديد أوزان وقياسات أخرى. إجمالاً مرت التجربة بالخطوات التالية:

• الخطوة الأولى (إذابة المواد الأولية):

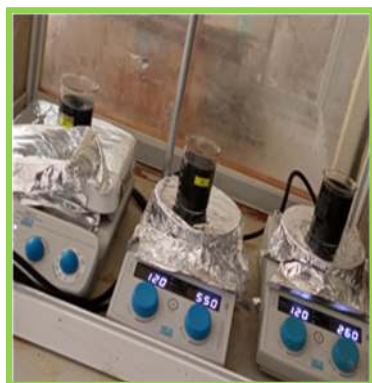
وزن كميات متكافئة من المواد المذكورة سابقاً في ميزان حساس، ثم إذابتها في بيشر بواسطة كمية من ماء مقطر تساوي 50ml ويضاف إليه 10ml من حمض النيتريك HNO_3 ثم يوضع البيشر في جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة 60°C حتى الحصول على محلول متجانس. كما هو موضح في الشكل (1-III).



2- خلط العينات في بيشر.



1- وزن العينات.



4- وضع العينات في جهاز الرج المغناطيسي.



3- إذابتها بالماء المقطر وإضافة حمض النيتريك HNO_3 .

الشكل (1-III): توضيح مراحل الخطوة الأولى (إذابة المواد الأولية).

• الخطوة الثانية (إضافة المحفزات):

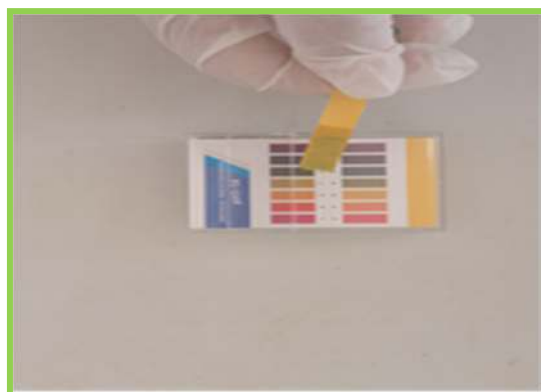
من أجل تسريع التفاعل تمت إضافة محفزين وذلك بوزن كتلة محددة من حمض الليمون Acide Citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، وإضافة كمية من الأمونيا 28% Amonia لتعديل درجة الحموضة pH، حيث تقاس في كل مرة حتى تصل إلى درجة التوازن $\text{pH}=7$ ، وبعد ذلك ترفع درجة الحرارة في كل دقيقة 10°C حتى الوصول لـ 130°C ويترك لمدة حتى يصبح هلام والشكل (III-2) يوضح ذلك.



2- إضافة المحفزات ورفع درجة الحرارة.



1- تحضير المحفزات.



3- تعديل درجة الـ Ph.

الشكل (III-2): مراحل الخطوة الثانية (إضافة المحفزات).

• الخطوة الثالثة (الاحتراق):

بعد تشكل هلام في البيشر يتم رفع درجة حرارة إلى 300°C إلى غاية الاحتراق التام ويصبح شكله مثلما يظهر في الشكل (III-3)، بعدها يتم سحقها جيدا في هاون للحصول على المسحوق الابتدائي ليوضع هذا الأخير بعد ذلك في إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية داخل فرن من نوع Nabertherm تحت درجة حرارة 600°C لمدة 12 ساعة من أجل كلستته.



2 - تشكيل العينة بعد الحرق.



1- تشكيل الهلام.



4- وضع العينة في إناء مقاوم للحرارة.



3- سحق العينة في الهاون.



5- وضع العينة في الفرن.

الشكل (III-3): مراحل الخطوة الثالثة (الاحتراق).

• الخطوة الرابعة (المعالجة الحرارية):

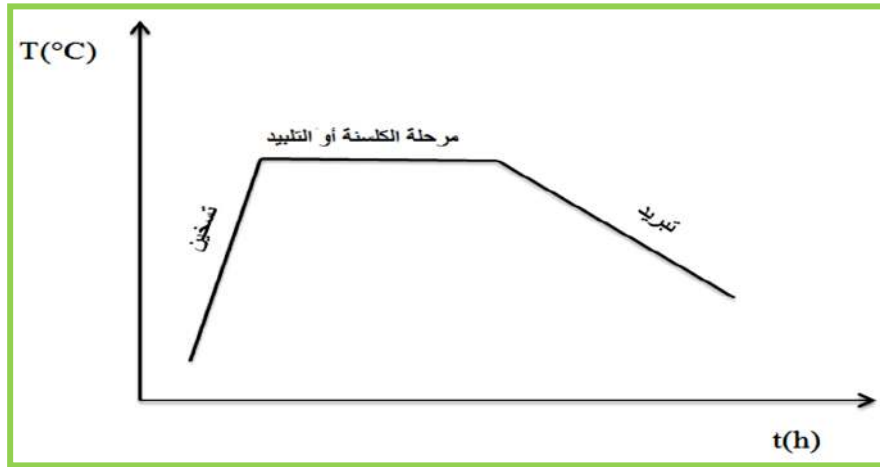
معالجة العينة المتحصل عليها (المسحوق الابتدائي) في المرة الأولى داخل الفرن تحت درجة حرارة 600°C تسمى كلسنة، وتتبع بعدها مرتين في نفس الفرن عند درجة حرارة 800°C وتسمى تلييد. وفي كل مرة قبل إدخالها الفرن نضع العينة في إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية.

■ **الكلسنة:** هي معالجة حرارية الهدف منها أساسا هو نزع عنصر الكربون من المسحوق الناتج من مزج المركبات الأولية وذلك بالتخلص من غاز CO_2 والنترات بواسطة الحرارة، تستغرق هذه المعالجة الحرارية عدة ساعات (من 10 إلى 20 ساعة) [5].

لذلك تم كلسنة المساحيق داخل إناء من السيراميك (يتحمل درجات الحرارة العالية) في درجة حرارة 600°C لمدة 12 ساعة في فرن من نوعية Nabertherm.

■ **التلييد:** هو أيضا معالجة حرارية يتم عند درجات حرارة قريبة من درجة الانصهار. فهي تمكن من نمو حبيبات المسحوق المكلسن والتقليل بذلك من الفجوات داخل العينة ومنه الحصول على عينات مكثفة. بالإضافة إلى أن التلييد لساعات طويلة يقلل بشكل ملحوظ من الأطوار الشائبة، حيث التقليل من الفجوات بين الحبيبات يعمل على تحسين خصائص النقل فتزداد بذلك كثافة التيار الكهربائي المار في العينة [6].

والشكل (4-III) يبين مخطط المعالجة الحرارية لهذه الطريقة.



الشكل (4-III): مخطط المعالجات الحرارية التي تخضع لها العينات في مرحلة الكلسنة والتلييد.

بالنسبة للعينات فقد تمت عملية التلييد في درجة حرارة 800°C لمدة 12 ساعة داخل نفس الفرن السابق. وتعاد العملية مرة أخرى في نفس درجة الحرارة لمدة 24 ساعة.

بعد كل معالجة حرارية (كلسنة أو تلييد) نقوم بسحق العينات وتقريصها لتحضيرها لمعالجة تلييد جديدة سواء كانت لأول مرة (أي بعد كلسنتها) أو لإعادة تلييدها.

■ تشكيل الأقراص:

تتم عملية تشكيل الأقراص انطلاقاً من المساحيق المكلسنة أو الملبدة، حيث توضع كتلة من العينة في قالب خاص ويتم كبسها بقيمة ضغط قدرها 7 Tonnes / cm^2 لمدة 5 دقائق باستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي من نوع Specac ليتشكل لدينا قرص كما في الشكل (III-5).



3- تشكيل القرص.



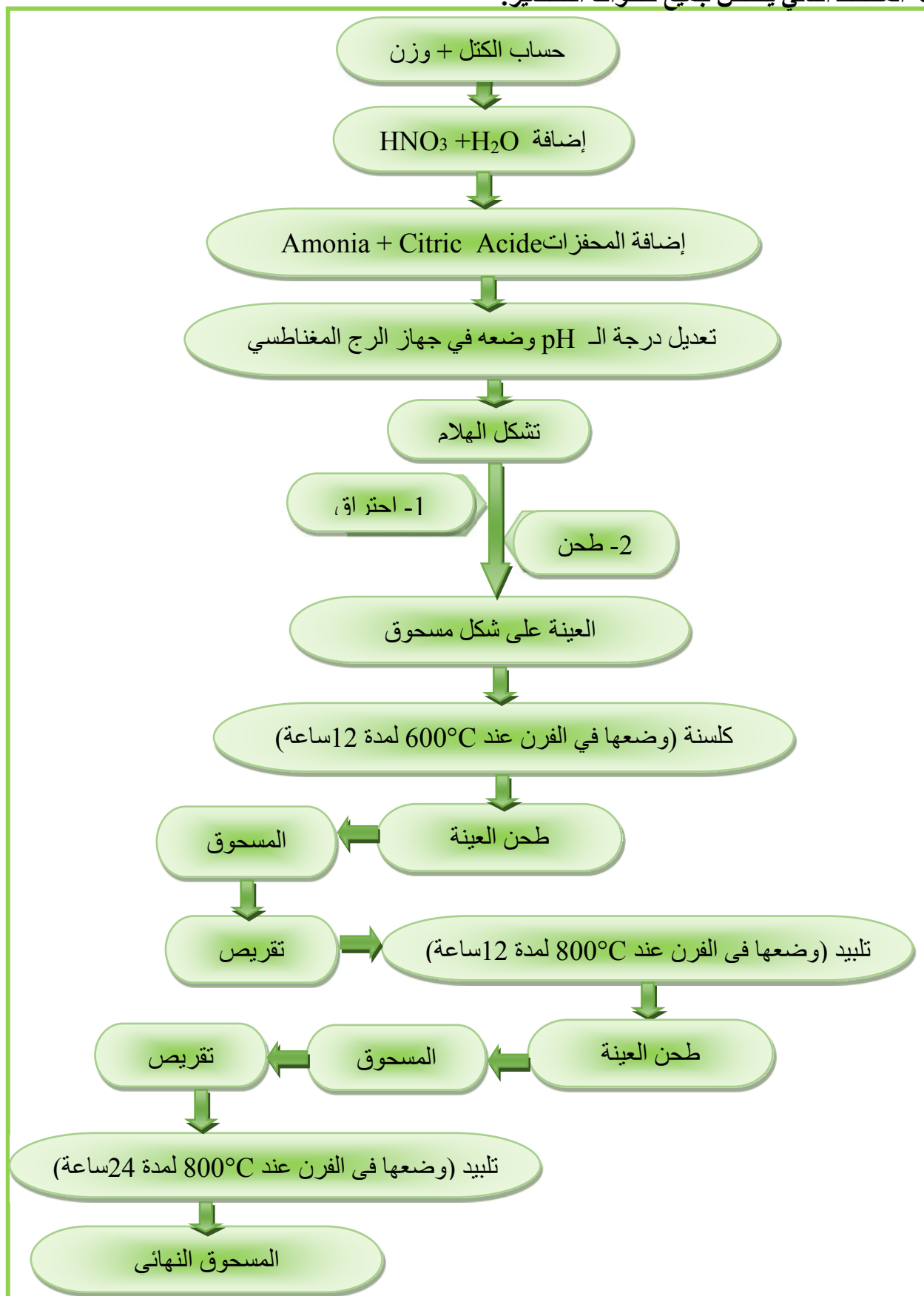
2- قالب تشكيل الأقراص.



1- آلة الضغط هيدروستاتيكي.

الشكل (III-5): مراحل الخطوة الرابعة (المعالجة الحرارية).

● المخطط التالي يلخص جميع خطوات التحضير:



الشكل (III-6): مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات.

III. 4. النتائج و مناقشتها بالنسبة لـ DRX:

III. 1.4. تسجيل النتائج بجهاز الانعراج الآلي:

من أجل الحصول على مخطط الانعراج التجريبي للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ حيث $0 \leq x \leq 0.20$ ، نقوم بوضع كمية من عيناته على شكل مسحوق والمحضرة مسبقا بطريقة محلول-هلام كل على حدة في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop كما يوضحه الشكل (III-7) وذو تركيبة $(2\theta-\theta)$ ، حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس $K\alpha$ أحادية الطول الموجي (أحادية اللون) $\lambda K\alpha = 1.540593 \text{ \AA}$ على العينات لتتخرج من خلالها، ليحصل بعد ذلك جهاز الانعراج على قيم الزوايا 2θ في المجال $(10^\circ-80^\circ)$ حيث يكون متصل بحاسوب مقرون بنظام يسمح بتسجيل النتائج تلقائيا في مخططات الانعراج (Diffractograms) على شكل ملفات إلكترونية.



الشكل (III-7): جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop.

قبل إجراء قياس بواسطة جهاز الانعراج الآلي يتم أولا تحضير أي عينة مراد قياسها (X) بواسطة الجهاز على شكل مسحوق، وذلك من خلال سحق يدوي لبضع دقائق قصد الحصول على جسيمات صغيرة، وذلك لضمان نتائج جيدة، حيث يوضع المسحوق على حامل العينة ثم يضغط يدويا بواسطة صفيحة زجاجية للحصول على سطح مستو. هذه العملية ضرورية لتسجيل مخطط حيود الأشعة السينية [7].

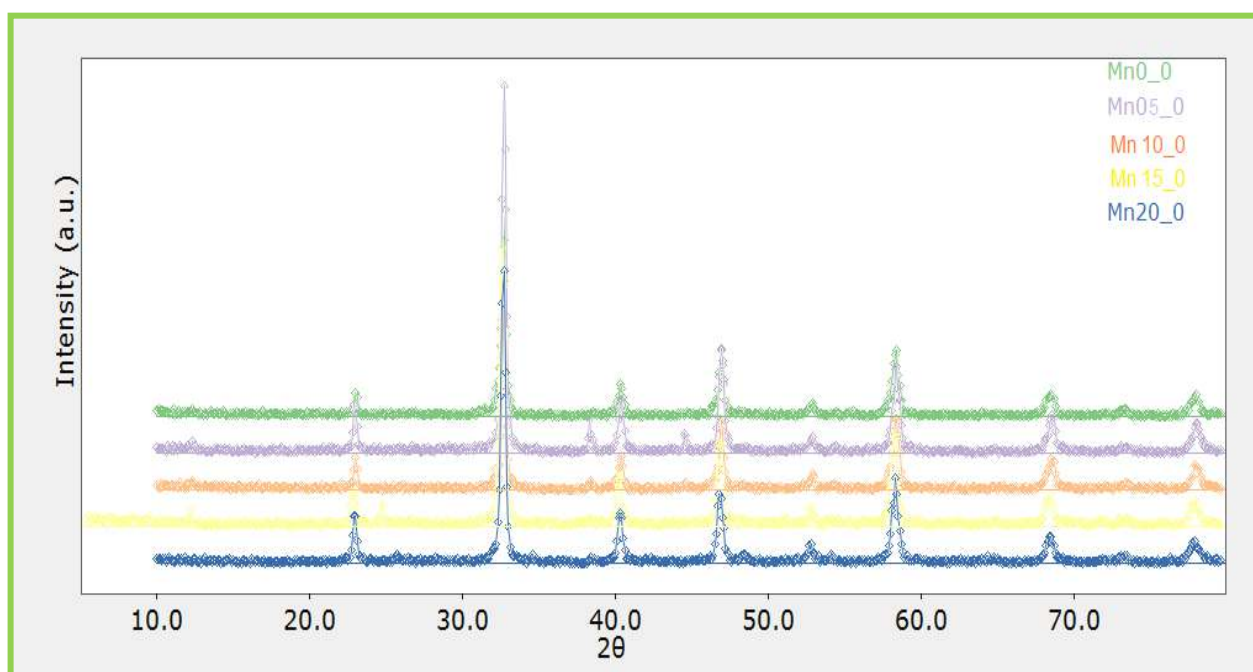
الأدوات المستعملة في عملية تحضير العينة للقياس بواسطة جهاز الانعراج الآلي موضحة في الشكل (III-8).



الشكل (III-8): أدوات تحضير العينة للقياس بواسطة جهاز الانعراج.

2.4.III مخططات انعراج الأشعة السينية:

بتعريض العينات المحضرة بطريقة محلول-هلام للأشعة السينية نتحصل على مخططات الانعراج، ولقد أخذت أفضل النتائج لطيف الأشعة السينية والموافقة لآخر معالجة حرارية بحيث تكون هذه المخططات على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة (I) بدلالة الزاوية (2θ) والموضحة في الشكل (III.9).



الشكل (III-9): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول-هلام عند درجة حرارة 800°C .

3.4.III معالجة البيانات:

إن المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ينتمي إلى عائلة البيروفسكايت ABO_3 ، ويتبلور في الزمر الفضائية Pnma.

بهدف الحصول على ثوابت الشبكة لمركب البيروفسكايت وتحديد الوسائط البلورية الخاصة بها سيتم الاعتماد على طريقة التحسين لـ "Rietveld"^[8] باستخدام البرنامج "Rex Powder diffraction"^[3].

4.4.III تحسين نتائج الانعراج بطريقة "Rietveld":

الجدول (1-III): قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma^[8].

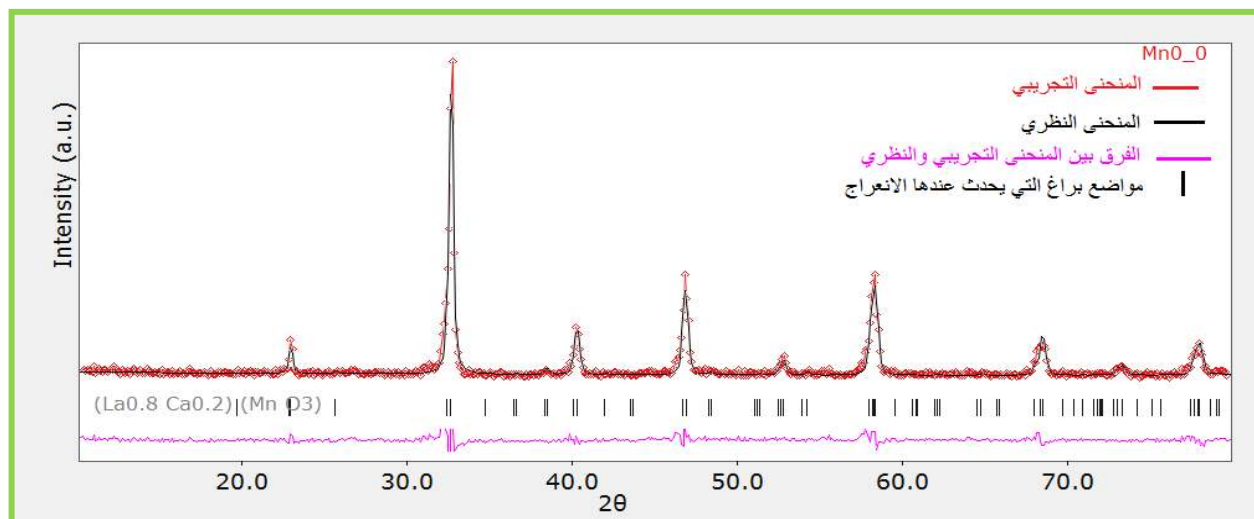
ثوابت الشبكة	$a = 5.47967 \text{ \AA}$		
	$b = 7.7495 \text{ \AA}$		
	$c = 7.7495 \text{ \AA}$		
الذرة	X	Y	Z
Ca (La)	0.0197	0.25	0.995
O1	0.4914	0.25	0.064
O2	0.2744	0.0342	0.7259
Mn	0	0	0.5

5.4.III عملية التحسين للمركبات $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 \leq X \leq 0.20$):

إن الهدف من تحسين النتائج هو الحصول على قيم دقيقة وقريبة بقدر الإمكان لثوابت الشبكة البلورية. بالاعتداد على مخططات الانعراج في عملية التحسين للمركبات $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ حيث $0 \leq X \leq 0.20$ ، والتي أعطت أفضل النتائج بعد العديد من عمليات التحسين تم توصل إلى نتيجة تعتبر إلى حد كبير مرضية والتي تم الاكتفاء عندها، نظرًا لتحقيق الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين لـ "Rietveld" والمتمثل في التطابق بين البيان النظري والبيان التجريبي.

1.5.4. III لمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0$):

بعد العديد من عمليات التحسين تم الحصول في النهاية على مخطط انعراج الأشعة السينية لهذا المركب $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Gd}_0\text{MnO}_3$ والموضح في الشكل (10-III).



الشكل (10-III): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (10-III) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ أنه هناك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

والجدولين (2-III) و (3-III) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول (2-III): عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0$ في الزمرة Pnma .

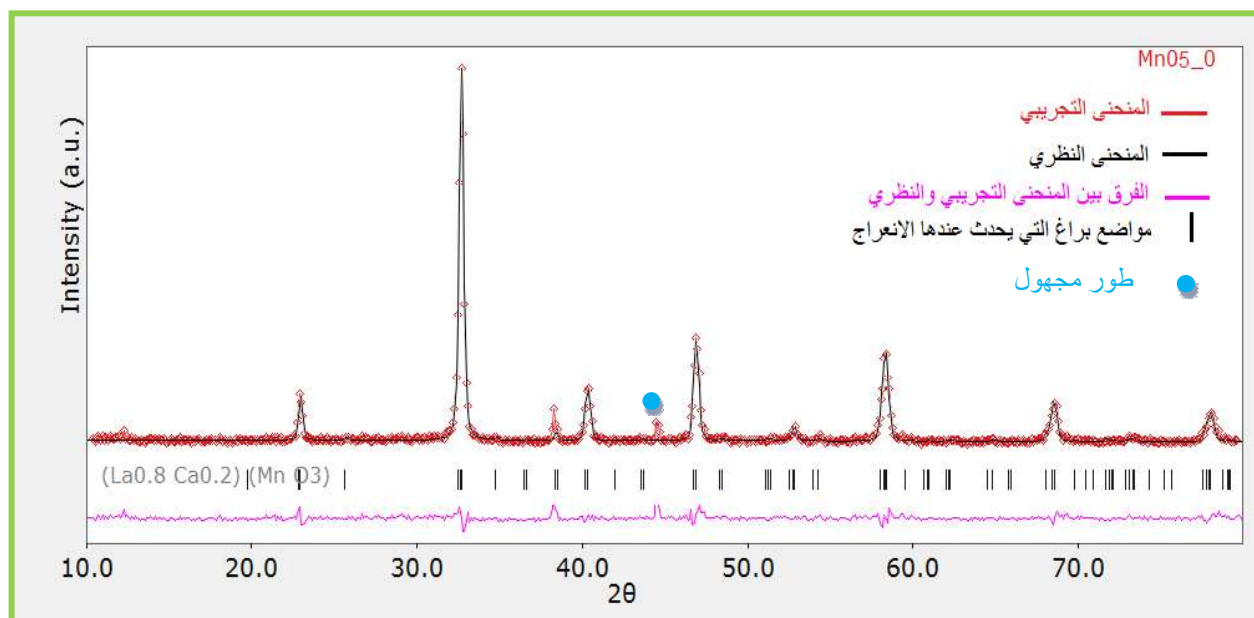
Rp (%)	25.1132
Rwp (%)	36.5939
Rexp (%)	26.9062
GoF	1.849742

الجدول (III-3): قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma .

ثوابت الشبكة	$a (\text{\AA})=5.470944$				
	$b (\text{\AA})=7.735152$				
	$c (\text{\AA})=5.508653$				
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Ca La (Gd)	0.014842	0.25	0.996759	0.2(0)	-0.012247
O1	0.481812	0.25	0.069526	1.0	0.058983
O2	0.283489	0.042064	0.738622	1.0	-0.015641
Mn	0.0	0.0	0.5	1.0	0.009873

2.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($X=0.05$):

بعد العديد من عمليات التحسين تم الحصول في النهاية على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.19}\text{Gd}_{0.01}\text{MnO}_3$ والموضح في الشكل (III-11).



الشكل (III-11): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $X=0.05$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (III-11) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ أنه هناك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

والجدولين (III-4) و (III-5) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول (III-4): عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.05$ في الزمرة Pnma.

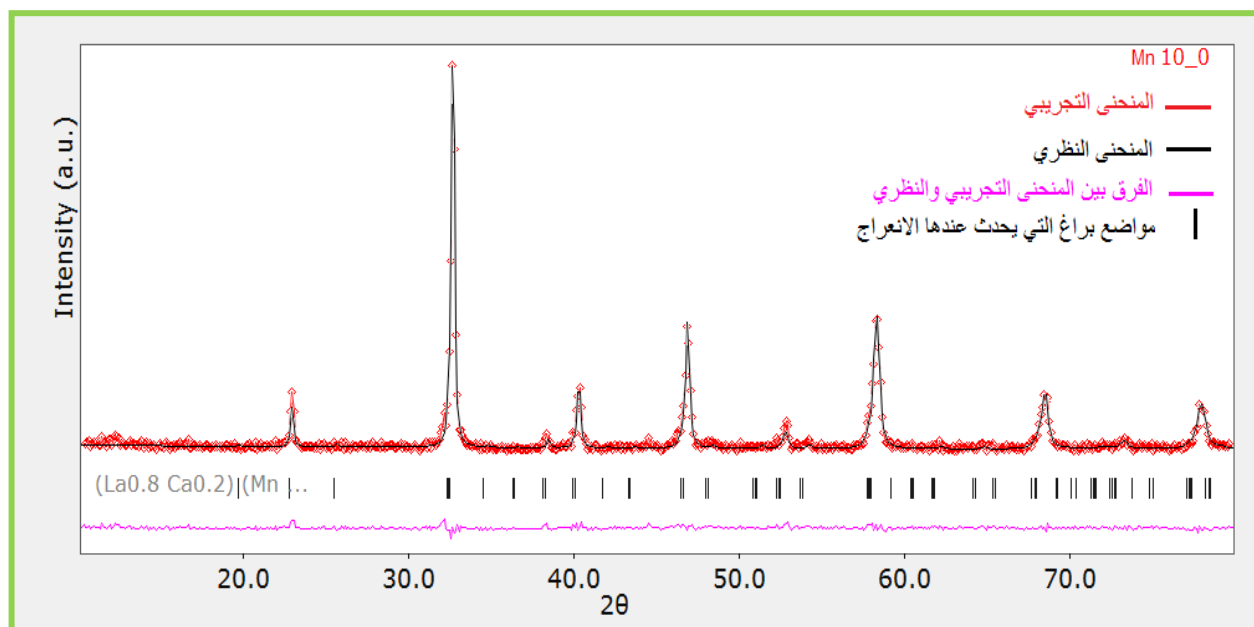
R_p (%)	19.0599
R_{wp} (%)	32.5638
R_{exp} (%)	21.8667
GoF	2.217718

الجدول (III-5): قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.05$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة

ثوابت الشبكة	a (Å)=5.470227				
	b (Å)=7.738711				
	c (Å)=5.5073				
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	U_{iso}
Ca La (Gd)	0.015543	0.25	0.984824	0.19(0.01)	0.013932
O1	0.499821	0.25	0.046982	1.0	-0.002163
O2	0.252941	-0.001032	0.70564	1.0	0.022405
Mn	0.0	0.0	0.5	1.0	0.005542

3.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ (X=0.10):

بعد العديد من عمليات التحسين تم الحصول في النهاية على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.18}\text{Gd}_{0.02}\text{MnO}_3$ والموضح في الشكل (12-III).



الشكل (12-III): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (12-III) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ أنه هنالك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

والجدولين (6-III) و(7-III) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول (6-III): عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند X=0.10 في الزمرة Pnma.

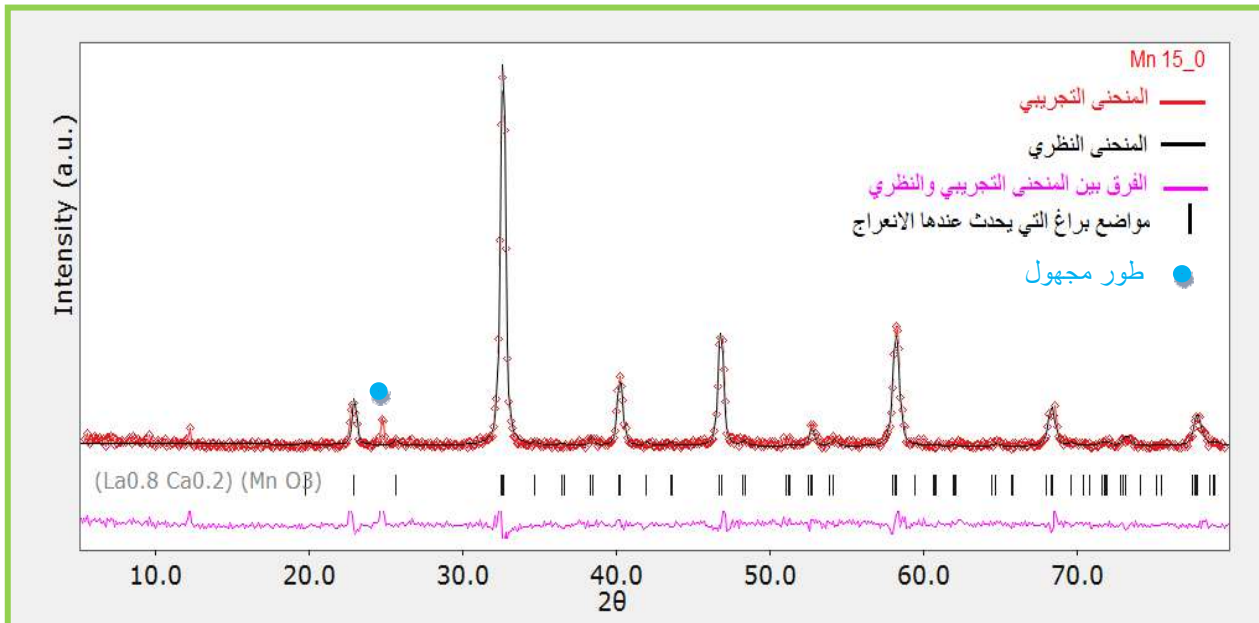
Rp (%)	20.5055
Rwp (%)	34.5921
Rexp (%)	26.3679
GoF	1.721080

الجدول (III-7): قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.10$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma .

ثوابت الشبكة	$a (\text{\AA})=5.480812$				
	$b (\text{\AA})=7.748251$				
	$c (\text{\AA})=5.503378$				
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	U_{iso}
Ca La (Gd)	0.015969	0.25	0.988224	0.18(0.02)	0.00097
O1	0.4914	0.25	0.064	1.0	-0.034894
O2	0.2744	0.0342	0.7259	1.0	-0.019271
Mn	0.0	0.0	0.5	1.0	-0.003985

4.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$):

بعد العديد من عمليات التحسين تم الحصول في النهاية على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.17}\text{Gd}_{0.03}\text{MnO}_3$ والموضح في الشكل (III-13).



الشكل (III-13): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (III-13) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ أنه هنالك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

والجدولين (III-8) و (III-9) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول (III-8): عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.15$ في الزمرة Pnma.

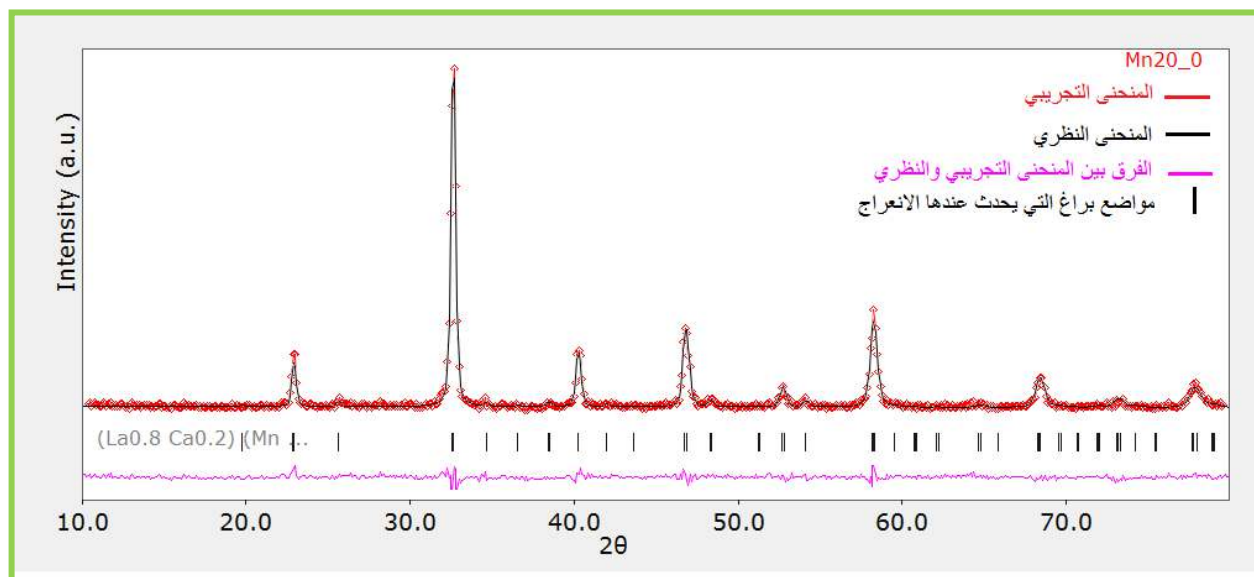
Rp (%)	21.3471
Rwp (%)	31.1261
Rexp (%)	21.1610
GoF	2.163595

الجدول (III-9): قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.15$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

ثوابت الشبكة	a (Å)=5.482118				
	b (Å)=7.754501				
	c (Å)=5.509999				
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	Uiso
Ca La (Gd)	0.020295	0.25	0.977462	0.17 (0.03)	0.004088
O1	0.487144	0.25	0.030759	1.0	0.148627
O2	0.27376	0.033982	0.688966	1.0	-0.027267
Mn	0.0	0.0	0.5	1.0	0.006282

5.5.4.III المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ (X=0.2):

بعد العديد من عمليات التحسين تم الحصول في النهاية على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.16}\text{Gd}_{0.04}\text{MnO}_3$ والموضح في الشكل (14-III).



الشكل (14-III): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (14-III) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ أنه هنالك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

والجدولين (10-III) و(11-III) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول (10-III): عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند X=0.20 في الزمرة Pnma.

Rp (%)	16.6879
Rwp (%)	29.4331
Rexp (%)	23.1967
GoF	1.609981

الجدول (III-11): قيم ثوابت الشبكة ومواقع الذرات في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ عند $X=0.20$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma .

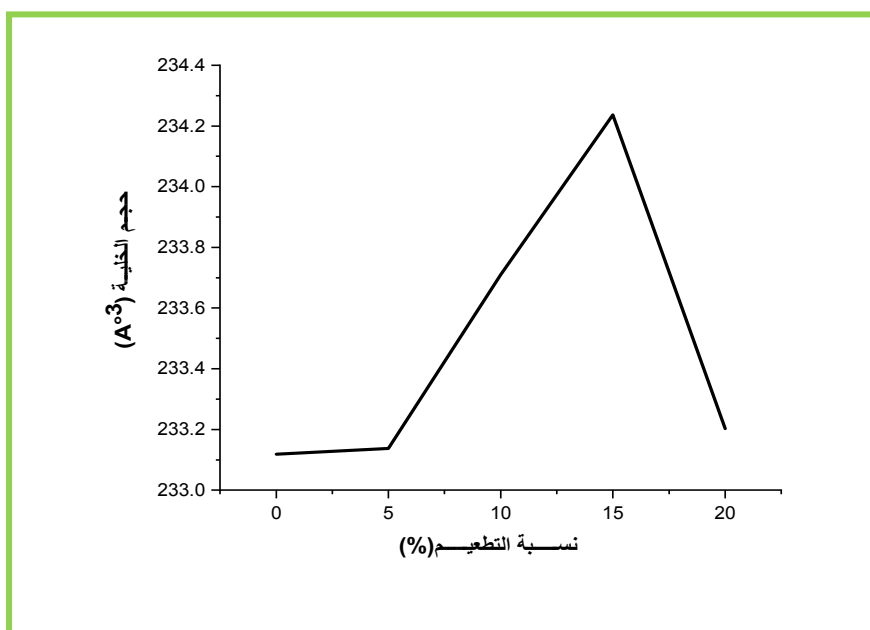
ثوابت الشبكة	$a (\text{\AA})=5.486454$				
	$b (\text{\AA})=7.739921$				
	$c (\text{\AA})=5.491689$				
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	Uiso
Ca La (Gd)	0.024263	0.25	0.992871	0.16 (0.04)	-0.003385
O1	0.491863	0.25	0.043908	1.0	-0.0716
O2	0.297351	0.049845	0.709792	1.0	0.04015
Mn	0.0	0.0	0.5	1.0	0.024606

5.III دراسة تأثير التطعيم في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$:

قصد دراسة التطعيم بالغادولينيوم في مواضع الكالسيوم في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ وتأثيره على ثوابت الشبكة، تم تلخيص القيم المحسنة لثوابت الشبكة للعينات المدروسة في الجدول (III-12).

الجدول (III-12): ثوابت الشبكة المحسنة للعينات المدروسة في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

X	0	0.05	0.10	0.15	0.20
$a (\text{\AA})$	5.470944	5.470227	5.480812	5.482118	5.486454
$b (\text{\AA})$	7.735152	7.738711	7.748251	7.754501	7.739921
$c (\text{\AA})$	5.508653	5.5073	5.503378	5.509999	5.491689
$V(\text{\AA}^3) = a*b*c$	233.11839	233.13780	233.71034	234.23606	233.20303



الشكل (15-III): تغيرات حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم X.

انطلاقاً من الشكل (15-III) يتبين أنه عند التغيير في نسبة التطعيم بالغادولينيوم X يحدث تغير في ثوابت الشبكة أي حجم الخلية، حيث نلاحظ في المجال [0-0.15] زيادة حجم الخلية كلما زادت نسبة التطعيم. وهذه الزيادة ناتجة عن تغير في نصف القطر الأيوني للمغناتيت بدلالة الجوار الأقرب ومعامل الأكسدة. كما يوضحه الجدول التالي (13-III):

الجدول (13-III): تغير نصف القطر الأيوني والذري للمغناتيت (Mn) بدلالة الجوار الأقرب [9].

أيون	تكافؤ	قيمة الجوار الأقرب	نصف القطر الذري	نصف القطر الأيوني
Mn	+2	IV	0.8	0.66
		V	0.89	0.75
		VI	0.81	0.67
			0.97	0.83
		VII	1.04	0.9
		VIII	1.1	0.96
	+3	V	0.72	0.58
		VI	0.785	0.645
			0.72	0.58
	+4	IV	0.53	0.39
		VI	0.67	0.53

	+5	IV	0.47	0.33
	+6	IV	0.395	0.255
	+7	IV	0.39	0.25
		VI	0.6	0.46

6.III حساب القد الحبيبي للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$):

تم حساب القد الحبيبي من خلال استخدام معادلة ديبيي شيرر التالية:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2\text{-III})$$

حيث:

D: القد الحبيبي ويقاس بوحدة (nm).

K: ثابت الشكل ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات والذي له قيمة ($K = 0.9$) لنظام المكعب.

λ : طول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل وتساوي ($1.54251 \text{ \AA}$).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (زاوية براغ).

β : عرض المستويات المختلفة التي يتم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة وجدت للطور وتوصف بالراديان.

والجدول (13-III) يوضح تأثير التطعيم على حجم الحبيبات.

الجدول (13-III): حجم الحبيبات للعينات المدروسة في المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$.

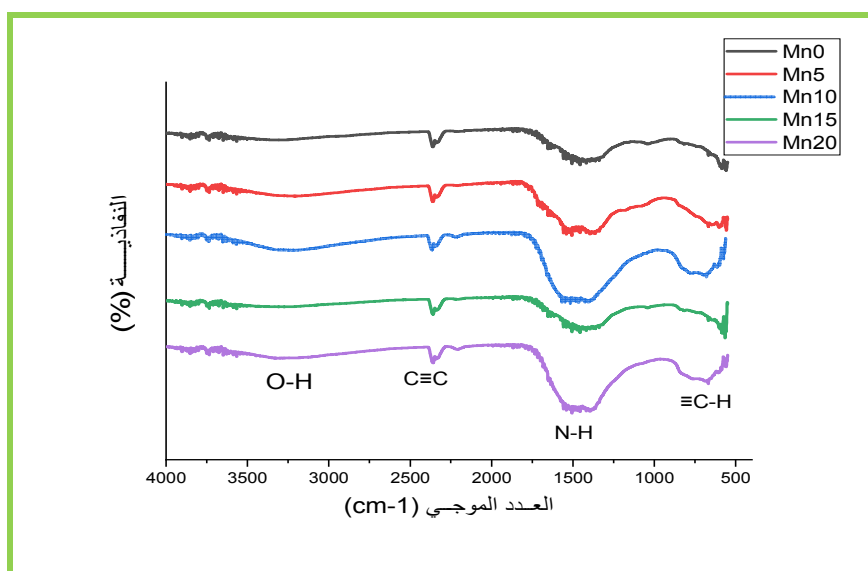
$X=20$			$X=15$			$X=10$			$X=5$			$X=0$		
2θ	β	D	2θ	β	D	2θ	β	D	2θ	β	D	2θ	β	D
22.9389	0.3023	26.8130	22.8437	0.4353	18.6149	22.9970	0.2449	33.0909	22.9516	0.2842	28.5162	23.0207	0.2213	36.6233
32.6593	0.3651	22.6725	32.5943	0.4406	18.7819	32.7229	0.2872	28.8224	32.3180	0.3459	23.9326	32.7376	0.3443	24.0462
40.3043	0.3728	22.6944	40.2262	0.4438	19.0600	40.3541	0.3620	23.3744	40.3591	0.3893	21.7393	40.3306	0.4114	20.5677
46.8428	0.4728	18.3078	46.8168	0.4578	18.9081	46.9262	0.3871	22.3682	46.9368	0.4171	20.7615	46.9175	0.4141	20.9108
58.3018	0.5206	17.4715	58.2486	0.5091	17.8626	58.3472	0.5290	17.1989	58.3693	0.5229	17.4001	58.3187	0.5402	16.8403
68.4438	0.5876	16.3501	68.4167	0.6237	15.3996	68.5302	0.5771	16.6555	68.5673	0.5158	18.6386	68.4530	0.6142	15.6416
77.9097	0.8097	12.6163	77.8864	0.6520	15.6639	78.0206	0.5959	17.1549	78.0408	0.5972	17.1217	77.9307	0.6371	16.0367
$D_{moy}=19.5608$			$D_{moy}=17.7559$			$D_{moy}=22.6665$			$D_{moy}=21.1585$			$D_{moy}=21.5238$		

من الجدول (III-14) نلاحظ في العينة $X=0$ حجم الحبيبات يساوي 21.5238 nm. عند ادخال نسب التطعيم على المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ في المجال (5-20) نلاحظ ان القد الحبيبي كان محصور بين 17.7559 و 22.6665nm، هذا يدل على أن المركب ذو حبيبات نانومترية.

III. 7. النتائج و مناقشتها بالنسبة لـ FTIR:

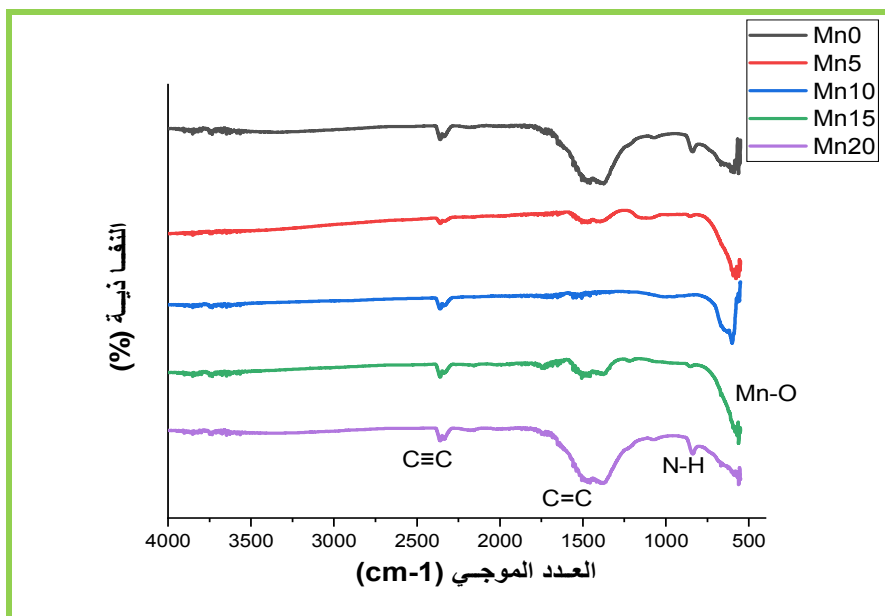
تم مسح مجال الترددات $(520 - 4000)\text{cm}^{-1}$ بواسطة جهاز (Thermo SCIENTIFIC Nicolet iS5)، حيث أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه سوف تستخدم هذه الخاصية للتحقق من إختفاء الروابط العضوية للمركب المدروس والتعرف على الرابطة الخاصة لتشكله.

تحدد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي التحقق من وجود الروابط العضوية ومعرفة البصمة الخاصة للمركب. الأشكال الآتية توضح أطياف FTIR للمركب المحضر عند درجات حرارة مختلفة.



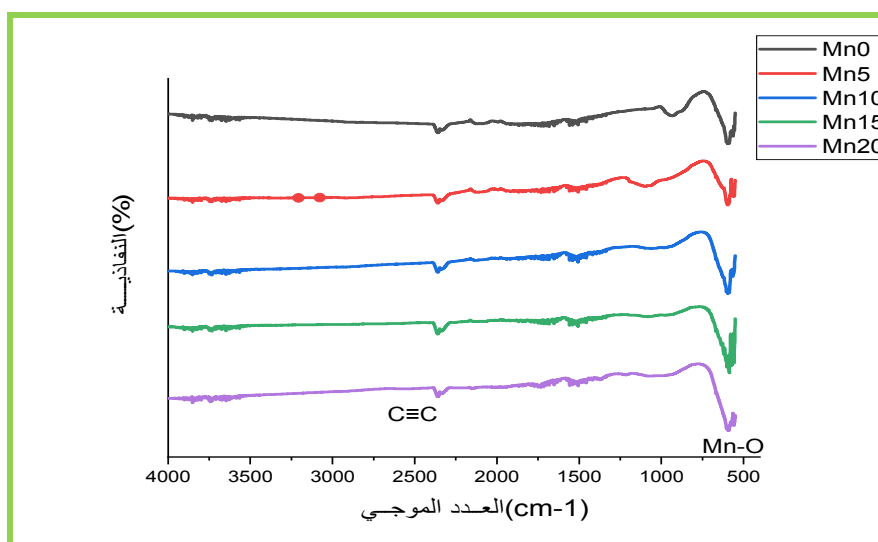
الشكل (III-16): طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند الإحتراق في درجة حرارة 300°C .

يوضح الشكل (III-16) طيف FTIR عند درجة حرارة 300°C الممثلة لمرحلة الإحتراق، حيث نلاحظ ظهور رابطة O-H المعبرة على وجود الماء في المركب عند تردد (3210cm^{-1}) ، والرابطة ثلاثية للكربون $(\text{C}\equiv\text{C})$ عند تردد (2360cm^{-1}) ، والرابطة N-H عند تردد (1497cm^{-1}) وأخيرا الرابطة $\equiv\text{C-H}$ عند تردد (682cm^{-1}) ، وهذا يدل على أن المركبات مازالت تحتوي على المركبات العضوية.



الشكل (III-17): طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند الكلسنة في درجة حرارة 600°C .

يوضح الشكل (III-17) طيف FTIR عند درجة حرارة 600°C الممثلة لمرحلة الكلسنة، حيث نلاحظ إختفاء الماء في المركب نتيجة لدرجة الحرارة العالية، مع بقاء الرابطة ثلاثية للكربون ($\text{C}\equiv\text{C}$) عند تردد (2346cm^{-1})، والرابطة الثنائية للكربون ($\text{C}=\text{C}$) عند تردد (1434cm^{-1})، والرابطة N-H عند تردد (842cm^{-1}) وإختفاء الرابطة $\text{C}-\text{H}$ ، وظهور الرابطة الخاصة بالمركب وتسمى ببصمة المركب Mn-O عند العدد الموجي (592cm^{-1}).



الشكل (III-18): طيف (FTIR) للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ المطعم عند التلييد في درجة حرارة 800°C .

يوضح الشكل (18-III) طيف FTIR عند درجة حرارة 800°C الممتلة لمرحلة التليد، حيث نلاحظ إختفاء الروابط العضوية إلا الرابطة الثلاثية للكربون ($\text{C}\equiv\text{C}$) عند تردد (2353cm^{-1})، والرابطة الجديدة الخاصة بتشكيل المركب المحضر مخبريا عند تردد (592cm^{-1}) المتمثلة في Mn-O .

III. 8. النتائج و مناقشتها بالنسبة ل UV_Visible:

III. 1.8. الفاصل الطاقوي E_g :

يعبر الفاصل الطاقوي E_g عن الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وله عدة قيم مختلفة عن بعضها البعض حسب نوع نصف الناقل، ويمكن حساب قيمته من خلال نموذج (Tauc) [10].

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0(h\nu - E_g)$$

حيث:

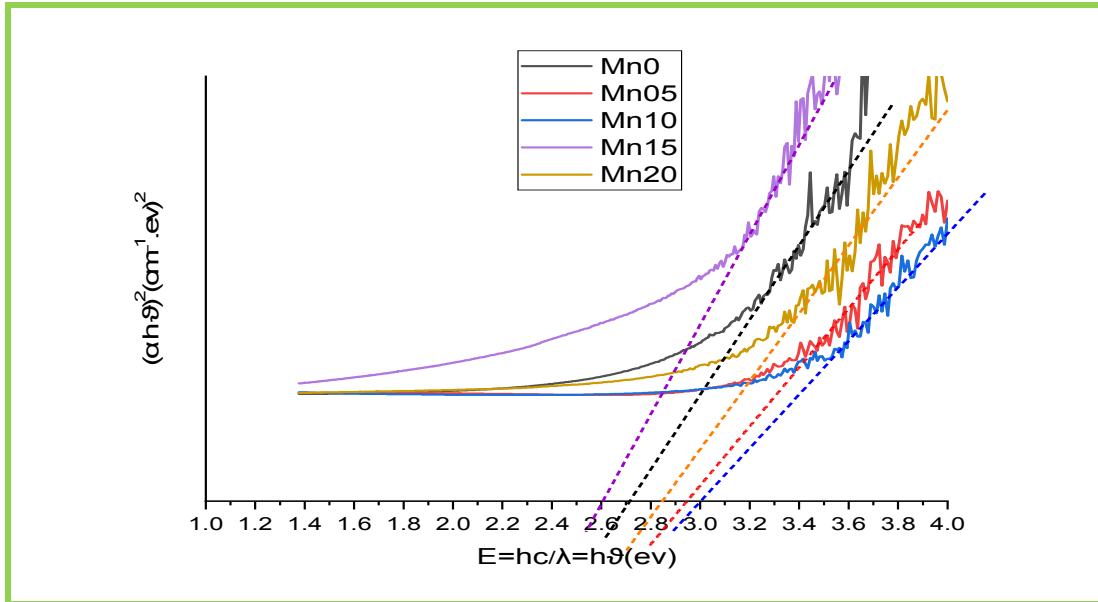
α_0 : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$h\nu$: طاقة الفوتون.

■ من الممكن تحديد قيمة E_g بيانيا من البيان $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

■ نرسم مماس المنحنى ونمدده ليقطع محور $(h\nu)$ عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

النقطة التي احداثياتها $(E_g = h\nu, 0)$ هي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقوي E_g لانتقال الإلكترون المباشر المسموح [10]. كما هو موضح في الشكل (19-III).



الشكل (19-III): منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ للمركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$

يوضح الشكل (III-19) منحنيات (αh^2) بدلالة (h^2) . نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل تمثل فجوة الطاقة كما هو موضح في الجدول (III-14):

الجدول (III-14): قيم فجوة الطاقة بدلالة نسبة التطعيم.

نسبة التطعيم X	فجوة الطاقة Eg (ev)
0	2.7
0.05	2.98
0.10	3
0.15	2.6
0.20	2.85

III. 9. خلاصة:

لقد ارتكزت الدراسة في هذا الفصل على كيفية تحضير المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ حيث $0 \leq X \leq 0.20$ بطريقة محلول-هلام، ودراسة الخواص البلورية من خلال تحليل ومناقشة نتائج التقنيات المستعملة والمذكورة سابقاً.

تم الحصول على نتائج الأشعة السينية لمركبات قيد الدراسة وذلك بوضع عينة من المسحوق المحضر في جهاز الانعراج الآلي وتسجيل البيانات وعرضها في شكل مخطط انعراج ثم تأتي معالجة البيانات حيث تم استخدام برنامج المحاكاة Rex Powder diffraction الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld. وجد أن المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma في نظام معيني وبحساب حجم الخلية لوحظت زيادة في حجمها وهذا راجع إلى تغير في نصف القطر الأيوني الغادولينيوم والكالسيوم وكذا تغير نصف القطر الأيوني للمغناتيت بدلالة الجوار الأقرب ومعامل الأكسدة، كما تم القيام بحساب القد الحبيبي والذي كان يتراوح بين $15\text{nm} < D < 20\text{nm}$.

انطلاقاً من نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء تبين أن كل الروابط العضوية تختفي نهائياً بعد عملية التليد وهذا دليل على تنقية العينات من كل مركب عضوي، حيث تم الحصول على بصمة المركب التي تتمثل في الرابطة Mn-O التي ظهرت في التردد 592 cm^{-1} .

تحليل نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية من أجل معرفة قيمة فجوة الطاقة وكيفية تأثير التطعيم عليها حيث تمت تحديد قيمتها والتي كانت تتراوح بين 2.6 eV - 3 eV .

- [1] J. Rodríguez Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phy. B.* 192, 55-69 (1993).
- [2] L. Lutterotti, S. Matthies and H. -R. Wenk, Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction, *Newsletter of the CPD.* Vol. 21, 14-15 (1999).
- [3] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, Rex: a computer program for structural analysis using powder diffraction data, *j. appl. Cryst.* 42, 538-539 (2009).
- [4] Hench, Larry L., and Jon K. West. "The sol-gel process." *Chemical reviews* 90.1 (1990): 33-72.
- [5] J. Benard, "METALLURGIE GENERALE", Ed-Masson et Cie, P538, (1969).
- [6] S. A. Seddiqui, B. Akhtar, *Int. J. Modern. Phys B.* Vol 9, N°28 (1995).
- [7] س. بضياف، "تحديد التركيب الجزئي للأنصاف الحبيبية المختلفة لرمل كثنان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر، (2012).
- [8] ر. م. محمد، "الطيف الكهرومغناطيسي"، قسم الالكترونيات والكهرباء، 2019/12/17.
- [9] Database of Ionic (2022-6-5/22:00) <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
- [10] ن. تومي، "دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S^{2-}) على الخصائص البنيوية والضوئية الأغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضر - الوادي، الجزائر، (2019).

الخاتمة العامة

يعتبر علم البلورات من أهم العلوم التي عملت على إثراء التطور العلمي في العديد من المجالات والتطبيقات كمجال الطاقات المتجددة. ويعود الفضل في ذلك إلى تطور التقنيات التجريبية للكشف عن البنيات البلورية كتقنية انعراج الأشعة السينية.

تم تكريس عمل هذه المذكرة لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد ذات التأثير المغناطيسي المعتمدة على المنغيز من النوع البيروفسكايت المطعم، وتقديم معلومات جديدة عن كيفية تأثيره على بعض الخواص الفيزيائية وخاصة البلورية منها. حيث تم خلال هذه الدراسة تقديم جزء نظري على بنية البيروفسكايت باستهلالها بنبذة تاريخية ثم الوصف العام للبنية، وكذا شروط استقرارها وخواصها الفيزيائية والتطبيقات الممكنة لبنية البيروفسكايت، فهي أحد أهم تلك الأكاسيد التي توصلت إليها الأبحاث. ومن بين طرق الكشف المستخدمة في ذلك هي طريقة انعراج الأشعة السينية وهو ما تم التطرق إليه في الفصل الثاني من المذكرة فهي تعد من أبرز الطرق التجريبية والأكثر شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعيتها أحادية البلورة والمسحوق. حيث تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي سبق ذكره، حيث تم عرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية بلمحة تاريخية ثم التعرف على طبيعتها وكيفية توليدها وانعراجها على المساحيق، كما تم التطرق إلى مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، حيث تم التعرف على طبيعتهما ومبدأ عمل أجهزتهما.

في الجزء العملي تم التطرق إلى كيفية تحضير عينات المركب $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ بطريقة محلول-هلام ومن ثم تم الانتقال إلى تحليل ومناقشة نتائج تقنيات التحليل المذكورة سابقاً. نبدأ أولاً بالأشعة السينية حيث لوحظ تراوح حجم الحبيبات بين $15\text{nm} < D < 20\text{nm}$. ثانياً عند تحليل نتائج الأشعة تحت الحمراء لوحظ بروز الرابطة Mn-O عند التردد 592 cm^{-1} والتي تمثل بصمة المركب. ثالثاً وأخيراً عند تحليل ومناقشة نتائج الأشعة المرئية و فوق البنفسجية تم التوصل إلى المجال المحصورة بها فجوة الطاقة حيث تتراوح بين 2.6 eV - 3 eV .

ولزيادة أفاق هذا البحث نأمل التعرف والتعمق أكثر في دراسة الخصائص المغناطيسية وخواص الفيزيائية لهذا المركب، ودراسة تأثير التطعيم بواسطة عناصر ترابية أخرى.

الملاحق

الملحق A

المجموعة

المختصرة (صناعية/صلبة)

صلبة

سائلة

غازية

العدد الذري

اسم العنصر

الوزن الذري

الرمز

التوزيع الإلكتروني

الفترة

المجموعة

IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

IB IIB

IIIb IVb Vb VIb VIIb VIIIb

9 10 11 12

13 14 15 16 17 18

19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30

31 32 33 34 35 36

37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54

55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72

73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86

87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103

104 105 106 107 108 109 110 111 112

113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

المجموعة																								
IA																IIA								
1	1	H																						
2	3	Li	4	Be																				
3	11	Na	12	Mg																				
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd
6	55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg

↑

العناصر القلوية الترابية

العناصر الإنتقالية

شكل توضيحي لأماكن تواجد بعض المجموعات العناصر الكيميائية الجدول الدوري لمندلييف.

B الملحق

Tilt system number	Tilt system symbol	Space group (Glazer, 1972)	Space group (POTATO)
Three-tilt systems			
1	$a^+b^+c^+$	$Immm$ (#71)	$Immm$ (#71)
2	$a^+b^+b^+$	$Immm$ (#71)	$Immm$ (#71)
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$ (#204)	$Im\bar{3}$ (#204)
4	$a^+b^+c^-$	$Pmmn$ (#59)	$Pmmn$ (#59-2)
5	$a^+a^+c^-$	$Pmmn$ (#50)	$Pmmn$ (#59-2)
6	$a^+b^+b^-$	$Pmmn$ (#59)	$Pmmn$ (#59-2)
7	$a^+a^+a^-$	$Pmmn$ (#59)	$Pmmn$ (#59-2)
8	$a^+b^-c^-$	$A2_1/m11$ (#11)	$P2_1/m$ (#11-1)
9	$a^+a^-c^-$	$A2_1/m11$ (#11)	$P2_1/m$ (#11-1)
10	$a^+b^-b^-$	$Pmnb$ (#62)	$Pnma$ (#62)
11	$a^+a^-a^-$	$Pmnb$ (#62)	$Pnma$ (#62)
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$ (#2)	$F\bar{1}$ (#2)
13	$a^-b^-b^-$	$I2/a$ (#15)	$I2/a$ (#15-3)
14	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$ (#167)	$R\bar{3}c$ (#167-2)
Two-tilt systems			
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$ (#71)	$Immm$ (#71)
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$ (#139)	$I4/mmm$ (#139)
17	$a^0b^+c^-$	$Bmmb$ (#63)	$Pmmn$ (#59-2)
18	$a^0b^+b^-$	$Bmmb$ (#63)	$Pmmn$ (#59-2)
19	$a^0b^-c^-$	$F2/m11$ (#12)	$I2/m$ (#12-3)
20	$a^0b^-b^-$	$Imcm$ (#74)	$Imma$ (#74)
One-tilt systems			
21	$a^0a^0c^+$	$C4/mmb$ (#127)	$P4/mbm$ (#127)
22	$a^0a^0c^-$	$F4/mmc$ (#140)	$I4/mcm$ (#140)
Zero-tilt systems			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$ (#221)	$Pm\bar{3}m$ (#221)

أنظمة "Tilt" والزمر الفضائية الموافقة لها.

الملخص:

يتركز هذا العمل على تحضير مركب البيروفسكايت ذو الصيغة الكيميائية العامة $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ حيث X نسب التطعيم ($0 \leq X \leq 0.20$) بطريقة محلول- هلام. ودراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية له. بينت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء أن كل الروابط العضوية تختفي بعد مرحلة التليد.

تم تحديد البنية البلورية للمركب المدروسة باستعمال البرنامج "Rex- Powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة "Rietveld" للتحسين، حيث تبين أن المركب يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma، وأن حجم الخلية يتغير بتغير نسبة التطعيم. الحساب التقديري لحجم الحبيبات بين أن كل العينات نانومترية ($15\text{nm} < D < 20\text{nm}$).

تم تحديد قيمة الفاصل الطاقوي (E_g) لكل عينة باستعمال طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية، وقد كانت قيمته تتراوح بين 2.6 eV و 3 eV.

الكلمات المفتاحية: طريقة محلول- هلام، التطعيم، $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ، انعراج الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

Abstract:

This work was focused on the preparation using the sol-gel method and study of doping effect on the structural and optical properties of a perovskite compound with general chemical formula $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 \leq X \leq 0.20$). The infrared spectroscopy results showed that all the organic bonds disappear after the sintering stage.

The crystallographic structure was determined using the "Rex- Powder diffraction" refinement program, based on the "Rietveld" method. It was found that the compound crystallizes in the Pnma space group, and that the cell volume changes with doping. The calculation of the estimated grain size showed that all samples were nanometric ($15\text{nm} < D < 20\text{nm}$).

Using the UV absorption spectrum, the energy gap (E_g) value for each sample, was determined and it was ranged between 2.6 eV and 3 eV.

Key Words: Sol-gel method, dopping, $\text{La}_{0.8}(\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.2}\text{MnO}_3$, X-Ray Diffraction, FTIR, UV-Visible.