الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:


جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء


مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

# ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة


من إعداد: سمية برحومة – نزيهة حومدي


## الموضوع

# دراسة البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$

نوقشت يوم: 07/ 06/ 2017

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

| | | |
|---|---|---|
| محمد باقي | أستاذ مساعد قسم أ | رئيسا |
| غاني ريحية | أستاذ مساعد قسم أ | مناقشا |
| بلخير تيوة | أستاذ مساعد قسم أ | مناقشا |
| محمد الصادق محبوب | أستاذ محاضر قسم أ | مؤطرا |

الموسم الجامعي 2016 /2017

بسم الله الرحمن الرحيم

# الإهداء

**أهدي ثمرة جهدي و إجتهادي**

إلى من قال فيهما الرحمن عز وجل **{وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدُوا إِلَّا إِيَّاهُ وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا}**

إلى أعز ما أملك في الوجود، إلى من سهرت على تربيتي و كانت سر وجودي و التي مهما فَعلتُ و قُلت لن أوافيها حقها: " **أمي** " الغالية الحنونة حفظها الله و أطال في عمرها.

إلى من يعجز اللسان و يجف القلم عن وصف جَميله و كان لي سراجا منيرا:
" **أبي** " العزيز حفظه الله و أطال في عمره.

إلى من لم تبخل علي بالدعاء يوما " **جدتي** " الغالية رحمها و غمرها الله برحمته الواسعة أقول فيكي

**مـــهما الـلّيالي تـدور — حبّك يا جـدتي في الصّـــدور**
**إنـتِ يـا بـدر البدور — لـك كـلّ حُـــبّ و شُعــــور**

**كما أهدي هذا العمل...**

إلى من عشت معهم و تقاسمنا أحلى الأيام و أمرها إلى من هم أثمن و أجمل ما في هذه الدنيا:
إخوتي: نور الدين، عبد الباسط و عبد الجبار أتمنى له مشوار دراسي ناجح.

و أخواتي: صباح و وفاء و أبناءها: مريم، محمد و حمزة أتمنى لهم كل النجاح و التفوق في دراستهم.

إلى كل الأقارب و أصحاب الفضل
إلى كل عائلة **برحومة** و **معامير**
إلى رفيقة دربي **" نزيهة "**

إلى أساتذتي الأفاضل خلال المشوار الدراسي
إلى كل صديقاتي و رفيقات دربي
كل واحدة باسمها و رسمها
(ص. غربي، س. خزان، ش. زاوي، ع. حابي)
إلى كل من ساهم في هذا الإنجاز
إلى كل من نسيهم قلمي و لم ينساهم قلبي

**سمية برحـــــومة**

# الإهداء

أهدي ثمرة جهدي وخلاصة عملي:

إلى نبع المحبة و الحنان و الوفاء، إلى أغلى ما في الوجود " أمي " الحبيبة و الغالية أطال الله في عمرها.

إلى منبع عزمي و إرادة حزمي، إلى نور دربي " أبي " العزيز غمره الله برحمته الواسعة إن شاء الله.

إلى القلوب الطاهرة، إلى رياحين حياتي في الشدة و الرخاء:

إخوتي و أخص بذكر أخي إبراهيم أتمنى له مشوار جامعي موفق.

و أخواتي فتيحة و سعدية.

إلى كل أفراد العائلة و الأقارب كبيراً و صغيراً.

إلى من تذوقت معها أجمل اللحظات إلى صديقة عمري " سمية "

إلى كل الصديقات التي فارقنا العين ولم يفارقنا الوجدان.

إلى كل من علمني حرفا أساتذتي الكرماء.

**حومدي نزيهة**

# شكر و تقدير

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، و الحمد لله الذي أعاننا على إكمال هذا العمل و إتمامه على أحسن وجه فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه و عظم قدره، و الصلاة و السلام على الحبيب طه الصادق الأمين.

أتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير و الإمتنان إلى الدكتور الفاضل **محبوب محمد الصادق** على كل مجهوداته و نصائحه و توجيهاته خلال إشرافه على إعداد هذه المذكرة فكان نعم المرشد و الموجه.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة **باقي محمد** و كذلك الأستاذين **ريحية غاني** و **تيوه بلخير**.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون و المساعدة و أخص بالذكر الأستاذ **رحال عاشور** و **تجاني سالمة** و **بكاكرة كريمة**.

**برحـــــومة و حومدي**

## فهـــرس المحتويــات



## الجـــــزء النظـــــري

### الفصل الأول: عموميات حول مركبات البرونمليريت و تطبيقاتها



### الفصل الثاني: الطرق والتقنيات المستعملة

## الجـــــــزء العملـــي

**الفصل الثالث: تحضير، دراسة و تحديد البنية البلورية للعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$**

# فهرس الأشكـــال

## الفصل الثالث

# فهرس الجــــــداول

# فهرس الرمـــــوز

## الحروف اللاتينية

| | |
|---|---|
| $a$ | أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]. |
| $a_p$ | ثابت الشبكة للخلية المكعبة البروفسكيتية [-]. |
| $A$ | كاتيون. |
| $b$ | أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]. |
| $B$ | كاتيون. |
| $c$ | أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]. |
| $C$ | سرعة الضوء في الفراغ $c=3\times10^8$ [m/s]، الكاشف و عدد القيود المطبقة على الوسائط المحسنة. |
| $d$ | عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع. |
| $d_{hkl}$ | المسافة البينية بين المستويات الشبكية البلورية [Å]. |
| $d_{z^2}$ | أوربيتال في الطبقة 3d. |
| $d_{x^2-y^2}$ | أوربيتال في الطبقة 3d. |
| $d_{xy}$ | أوربيتال في الطبقة 3d. |
| $d_{xz}$ | أوربيتال في الطبقة 3d. |
| $d_{yz}$ | أوربيتال في الطبقة 3d. |
| $e^-$ | الإلكترون [C] $e=1.602\times10^{-19}$. |
| $E$ | طاقة الفوتون [J]. |
| $E_g$ | مستوي طاقي. |
| $E_v$ | عصابة التكافؤ. |
| $h$ | ثابت بلانك [J.s] $6.626\times10^{-34}$. |
| $I$ | شدة الإشعاع [ a.u] و هي وحدة كيفية. |
| $K$ | الطبقة ذات الرتبة الأولى في الذرة، و كذلك يمثل ثابت شيرر [-]. |

| | |
|---|---|
| $L$ | الطبقة ذات الرتبة الثانية في الذرة. |
| $M$ | الطبقة ذات الرتبة الثالثة في الذرة. |
| $n$ | عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس [-]، و عدد مدارات الذرة. |
| $N$ | الطبقة ذات الرتبة الرابعة في الذرة، عدد نقاط الرسم البياني [-]. |
| $O$ | طبقات ثمانية الأسطح، و المحور الذي تدور حوله العينة و الكاشف. |
| $P$ | عدد الوسائط المحسنة [-]. |
| $r_A$ | نصف قطر الأيون A [Å]. |
| $r_B$ | نصف قطر الأيون B [Å]. |
| $r_O$ | نصف قطر الأيون O [Å]. |
| $R$ | نصف قطر فيلم ديباي و شرر [mm]. |
| $R_{exp}$ | أحد عوامل الثقة و يمثل القيمة المتوقعة لعامل الوزن $R_{wp}$ [-]. |
| $R_p$ | عامل شكل الإنعراج [-]. |
| $R_{wp}$ | عامل الوزن [-]. |
| $S$ | العينة، و المسافة بين خطين متماثلين في فيلم ديباي وشرر [mm] |
| $t$ | معامل التّحَمُل "معامل غولدشميت" [-]. |
| $T$ | طبقات رباعية الأسطح، و مصدر الأشعة X في جهاز الإنعراج، و درجة الحرارة [K]. |
| $T_c$ | درجة حرارة كيري [K]. |
| $T_N$ | درجة حرارة نيل [K]. |
| $T_{2g}$ | مستوي طاقي. |
| $U_{iso}$ | عامل الإهتزازات الحرارية متماثلة المناحي. |
| $V$ | فرق الكمون [eV]. |
| $W_i$ | الوزن الإحصائي و يمثل التباين بين المنحنيين [-]. |
| $x$ | الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-]. |
| $X$ | أنيون. |

| | |
|---|---|
| $y$ | الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-]. |
| $y_{i\ calc}$ | الشدة الحسابية أو النظرية [-]. |
| $y_{i\ obs}$ | الشدة الأولية الملاحظة أي التجريبية "الممتصة" [-]. |
| $z$ | الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-]. |
| $Z$ | العدد الذري [-]. |

## الحروف اليونانية

| | |
|---|---|
| $\lambda$ | الطول الموجي للأشعة السينية [Å]. |
| $\upsilon$ | تردد الموجة [Hz]. |
| $\alpha$ | الزاوية بين b و c ثوابت الشبكة البلورية [°]. |
| $\beta$ | الزاوية بين a و c ثوابت الشبكة البلورية [°]. |
| $\gamma$ | الزاوية بين a و b ثوابت الشبكة البلورية [°]. |
| $\delta$ | الفرق في المسير بين شعاعين. |
| $\theta$ | زاوية الإنعراج لبراغ [°]. |

## المؤشرات (الدلالات)

| | |
|---|---|
| Cub | يدل على أن الإتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة. |
| e | كهربائي. |
| hkl | قرائن ميلر. |
| IR | الأشعة تحت الحمراء. |
| Rayons-X | الأشعة السينية. |
| UV | الأشعة فوق البنفسجية. |
| VIS | الأشعة المرئية. |

## الإختصارات

| | |
|---|---|
| A.S.T.M | الجمعية الأمريكية لإختيار المواد. |
| DFT | نعني بها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (Density Functional Theory). |
| EDS | مطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية. |
| EDXA | مطياف تحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية. |
| FEC | تأثير حقل الترانزيستور. |
| GoF | معامل التوافق أو معامل وجود التطابق [-]. |
| HpGe | جرمانيوم عالي النقاوة. |
| INS | بواسطة تشتت النيوترونات غير مرنة. |
| MET | المجهر الإلكتروني النافذ. |
| RAM | ذاكرة الوصول العشوائي. |
| RMN | الرنين المغناطيسي. |
| RX | الأشعة السينية. |
| SEM (MEB) | المجهر الإلكتروني الماسح. |
| SOFC | خلية الوقود ذات الأكسيد الصلب. |

# المقدمة العامة

# مقــدمة عامــة

إنَ الطاقة بشكل عام كانت و لا زالت موضع إهتمام البشرية و هذا منذ القدم حتى أصبحت في عصرنا هذا الشغل الشاغل للإنسان. و تمثل عملية الحصول على الطاقة اللازمة لتغطية الإحتياجات البشرية مُشكلة ثلاثية الجوانب: التكلفة - البيئة - الطاقة، و هي الإتجاهات الثلاثة التي يصبوا العلماء و الباحثون بإستمرار لموازنتها و إيجاد أفضل الحلول و النتائج المثلى فيما بينها. و من هذا المنطلق نرى ضرورة و أهمية التطرق إلى مصادر الطاقة البديلة كجزء من إهتمام أعم و أشمل بالبيئة و معطياتها [1، 2].

و لذلك وجهت و سخرت كل البحوث في مجال الطاقات المتجددة و البحث عن مصادر جديدة للطاقة أكثر ديمومة و أقل تلويثا للبيئة (على عكس مصادر الطاقة غير المتجددة)، و هذه الأخيرة أصبحت مشكلة العصر الحديث و التي جذبت إهتمام الكثير من العلماء و الباحثين و دفعتهم إلى إبداعات كثيرة في مجالات شتى و على الرغم من أن العالم لم يجد بعد حلاً حقيقيًا يعوضه عن النفط و مشتقاته، إلا أن خلايا الوقود قد عُدت بديلاً مستقبليًا ممكنًا للنفط على الرغم من بعض المشكلات التي إعترضت العلماء لتطويرها بشكل يتيح إستخدامها كبديل عن الوقود الأحفوري، فلقد تم تطوير خلايا الوقود و لاسيما في الفترة الأخيرة بشكل كبير و قد أستخدمت في الكثير من تطبيقات الحياة، حيث تمتلك الكثير من المزايا فهي تُعد من أهم تطبيقات الهيدروجين المستخدمة في عصرنا هذا [1، 3].

تعتبر تقنية خلايا الوقود من أفضل تقنيات الطاقة المتجددة التي تخدم التكنولوجيا في العصر الحديث نظرًا لإستعمالها للهيدروجين و الأوكسجين اللذان يتواجدان بنسبه كبيرة في الطبيعة و كفاءتها العالية و قد تصل إلى 60% بالإضافة إلى حفاظها على سلامة البيئة و هذا يتجلى في عدم بعثها للغازات السامة كغازي أول و ثاني أكسيد الكربون ($CO$، $CO_2$). حيث توجد عدة أنواع لهذه الخلايا و ذلك على حسب المادة التي يُصنع منها الإلكتروليت و من أهم هذه الأنواع خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي تتميز بأنها تعتمد على الإلكتروليت الصلب المتكون من مركبات سيراميكية قوية غير مسامية، و بهذا يمكن تصنيع الخلية بأي شكل يراد لها. و بالإضافة إلى ذلك فإنها تتميز بكفاءة عالية في إنتاج الطاقة إذ تقدر بـ %(60-50). إلا أن المشكلة في هذه الخلية أنها تعمل بدرجة حرارة تشغيل عالية جدًا و التي تصل إلى 500 درجة مئوية و هذا ما يؤدي إلى طول فترة إقلاع، و لهذا السبب يتطلب إستخدامها مواد باهضة الثمن لتصنيعها كالخزف و السيراميك، و معالجة هذا الإشكال سيخفض من تكلفة الخلايا و يضمن إعتمادها على المدى الطويل [4، 5].

فكل هذه الأسباب و المشاكل جعلت الباحثين يبحثون في مواد تصنيع الالكتروليت الذي يملك بنية ذو طبيعة مسامية و ذات ناقلية أيونية عالية في درجات الحرارة المعتدلة. يرجع الفضل للتقدم السريع و الهائل الذي شهده علم البلورات الذي يهتم بدراسة المواد البلورية من حيث شكلها الظاهري و تركيبها الداخلي، و ذلك بإستعمال تقنيات الكشف التي تتجنب إتلاف المادة و هدر الوقت [6].

إن مركبات البرونمليريت المندرجة عن البنية البروفسكيتية تُعد من بين أهم الأكاسيد التي تظهر ناقلية أيونية للأوكسجين في درجات الحرارة المعتدلة. حيث تمت دراسة آلية إنتشار الأوكسجين للمركب $Ca_2Fe_2O_5$ في درجة حرارة الغرفة بواسطة إنعراج الأشعة السينية فوجد أنه يحتوي على قنوات من المحتمل أن تمر عبرها الأيونات التي تتشكل عن طريق تلاقي مجسمات ثمانية الأسطح ($FeO_6$) مع

مجسمات رباعية الأسطح ($FeO_4$). كما تجدر الإشارة إلى أن هذه الآلية تحدث أيضا في المركب $Sr_2Fe_2O_5$ [7].

يعتبر المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ من ضمن مركبات البرونمليريت و الذي سيتم دراسته في هذه المذكرة من أجل تحديد بنيته البلورية بإستعمال تقنية إنعراج الأشعة السينية على المساحيق و ذلك بإستعمال برنامج محاكاة يدعى "Rex-Powder diffraction" و بالإستعانة بطريقة التحسين لـ "Rietveld". و يكمن الهدف من هذه الدراسة في كشف البنية البلورية لمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و من ثم محاولة فهم آلية إنتشار ذرات الأوكسجين فيه و سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول ألا و هي كالأتي:

الفصل الأول: يتضمن عموميات حول مركبات البرونمليريت و تطبيقاتها حيث تُستهل الدراسة بِبُنية البروفسكيت و ذلك بإعطاء لمحة تاريخية و الوصف العام لها، و كذلك دراسة العوامل التي تتحكم في إستقرارها، و سنتعرف على خصائصها الفيزيائية و تطبيقاتها و يليها المشتقات البروفسكيتية. كما سيتم التّعريج على بُنية البرونمليريت و ذلك بإعطاء الوصف العام لها، و سنتطرق إلى خصائصها الفيزيائية، و أخيرًا سنقوم بإعطاء لمحة عن الناقلية الأيونية لهذه المركبات.

الفصل الثاني: سيتم التطرق فيه إلى أهم التقنيات التجريبية في هذا المجال ألا و هي تقنية إنعراج الأشعة السينية و سنبدأ أولاً بإعطاء نبذة تاريخية عن الأشعة السينية، و كذلك سَنُبين طبيعتها و طريقة إنتاجها، و سنتطرق إلى قانون براغ و سنختم هذه التقنية ببعض الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية و المساحيق، كما سنتعرف على مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، و مبدأ عملها، و أهم مكوناتها و كذلك دقة هذا الجهاز.

الفصل الثالث: سيُدرس فيه كيفية تحضير عينة من المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بطريقة "فرن المرآة " (Le four à image) ثم آلية تسجيل بيانات نتائج إنعراج الأشعة السينية على العينة المدروسة بإستخدم جهاز الإنعراج الآلي. و يليها تحديد البنية البلورية للمركب المذكور آنفا و ذلك بإستعمال برنامج "Rex-Powder diffraction" و هذا بالإستعانة بطريقة التحسين لـ "Rietveld" و من ثم يتم إنشاء البنية البلورية بواسطة برنامج "BS-1.80beta" و هو برنامج خاص برسم البُنى البلورية. و أخيرًا سنقوم بالتعقيب على هذه البنية و كذلك دراسة ظاهرة النقل الأيوني لهذا المركب.

و في الأخير سنختم بإعطاء خاتمة عامة حول هذا الموضوع.

# مراجع المقدمة العامة

# مراجع المقدمة العامة


**[1]** س. عياش، "تكنولوجيا الطاقة البديلة"، سلسلة كتب شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة و الفنون و الآداب، الكويت (1978).

**[2]** س. موسوي، هـ. ورقوزق و م. الأحمد، "دراسة خواص خلايا الوقود من نوع PEM و ديناميكية تشغيلها"، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسة، المجلد الخامس و العشرون، العدد الثاني، 243 (2009).

**[3]** لؤي حمرة، "الهيدروجين...وقود المستقبل"، الجمهورية السورية العربية، المركز الوطني للمتميزين (2015/2014).

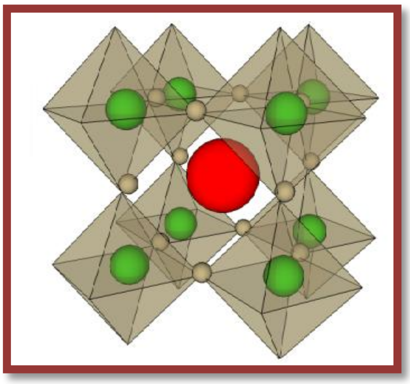
**[4]** A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", University of Roma 'Tor Vergata', renewable and sustainable energy reviews 6, 433-455 (2002).

**[5]** فؤاد قاسم الأمير، "حل مشكلة الطاقة هو التحدي الأكبر للبشرية في القرن الحادي و العشرين!!"، مؤسسة الغد للدراسات و النشر، بغداد (2005).

**[6]** ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر 2005.

**[7]** P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, Mater. Res. Bull. 34, 303-314 (1999).

# الجزء النظري



# الفصل الأول

## عموميات حول مركبات البرونمليريت و تطبيقاتها

## I-1. مقدمة:

مع التطور التكنولوجي و الصناعي الكبير الذي يشهده هذا العصر، أصبحت معظم الأشياء من حولنا إن لم تكن جميعها تعتمد على الكهرباء. لذلك بدأ العلماء بالبحث عن وسائل و طرق تُمكنهم من إنتاج طاقة كهربائية، و من بين هذه المصادر الرئيسية ما يُعرف بخلايا الوقود فهي من أفضل تقنيات الطاقة المتجددة التي تخدم التكنولوجيا في العصر الحديث، كما يطلق عليها في عصرنا هذا مصدر طاقة القرن الواحد و العشرين.

فلقد تم إكتشاف خلايا الوقود من نوع SOFC منذ 1839م. و منذ إختراع هذه الأخيرة و العلماء يأملون للوصول إلى صنع خلايا ذات كفاءة عالية تعمل بمواد تكون درجة حرارة تشغيلها ضمن درجة حرارة الغرفة، و كان من بين المركبات المُستعملة فيها مركبات البرونمليرات المنبثقة من العائلة البروفسكيتية، و هذه البُنية يُمكنها أن تعمل في درجات الحرارة المنخفضة بالإضافة إلى أنها تتميز بناقلية أيونية عالية و إلكترونية ضعيفة [1، 2].

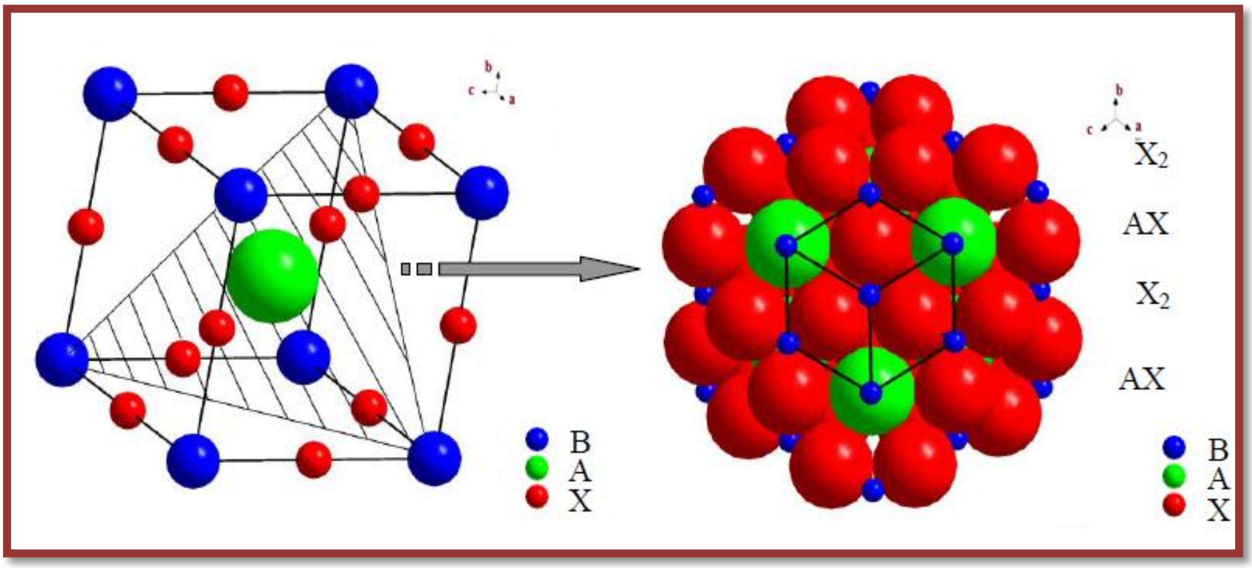
و من هذا المنطلق سيتم التعرف في هذا الفصل على بُنيتي البروفسكيت و البرونمليريت، و سَنستهل الدراسة بإعطاء لمحة تاريخية للبُنية الأولى و كذلك الوصف العام لها ثم سنتطرق إلى العوامل التي تتحكم في إستقرارها، و سنتعرف على خصائصها الفيزيائية و تطبيقاتها. كما سيتم التّعريج بالوصف العام للبُنية الثانية و ذكر خصائصها الفيزيائية، و في الأخير سنتطرق إلى الخاصية الفيزيائية أساس الدراسة ألا و هي الناقلية الأيونية.

## I-2. بنيـــة مركبات البــــروفسكـيت:

إنّ إكتشاف هذا النوع من الأكاسيد فتح الباب لإستحداث بنيات أخرى مميزة و فريدة، و التي سيتم عرضها تباعا في هذا الفصل.

### I-2-1. لمحة تاريخية عن بنية المركبات البروفسكيتية:

تعتبر البروفسكيتـات (Les pérovskites) إحدى أوسع عائلات الأكاسيد البلورية التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم $CaTiO_3$، فلقد أُكتشف هذا الأخير عام 1839م في جبال الأورال بروسيا من طرف العالم غوستاف روز (Gustav Rose). و إكتسبت إسمها من عـالم المعادن الروسي ليف ألكسفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski) تكريما له، كما نُشر لِأول مرة التركيب البلوري لبنية البروفسكيت عام 1945م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم من طرف عالم البلورات الإيرلندي ميغاو (Megaw). و في النصف الثاني من القرن 20 وَجد الباحثون العديد من المواد التي تَمتلك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تُظهر خصائص متنوعة تُتيح تطبيقها في عدة مجالات. لقد وُصِفت التركيبة البنيوية لهذه المركبات بالصيغة الكيميائية العامة $ABX_3$ حيث تمثل A، B كاتيونات و X أنيون و هذا الأخير يمكن أن يكون ($O^{2-}$، $S^{2-}$، $F^-$ ، $Cl^-$، $Br^-$) حيث يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراصة و تتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و $X_2$ [3، 4] كما هو موضح في الشكل (I-1).



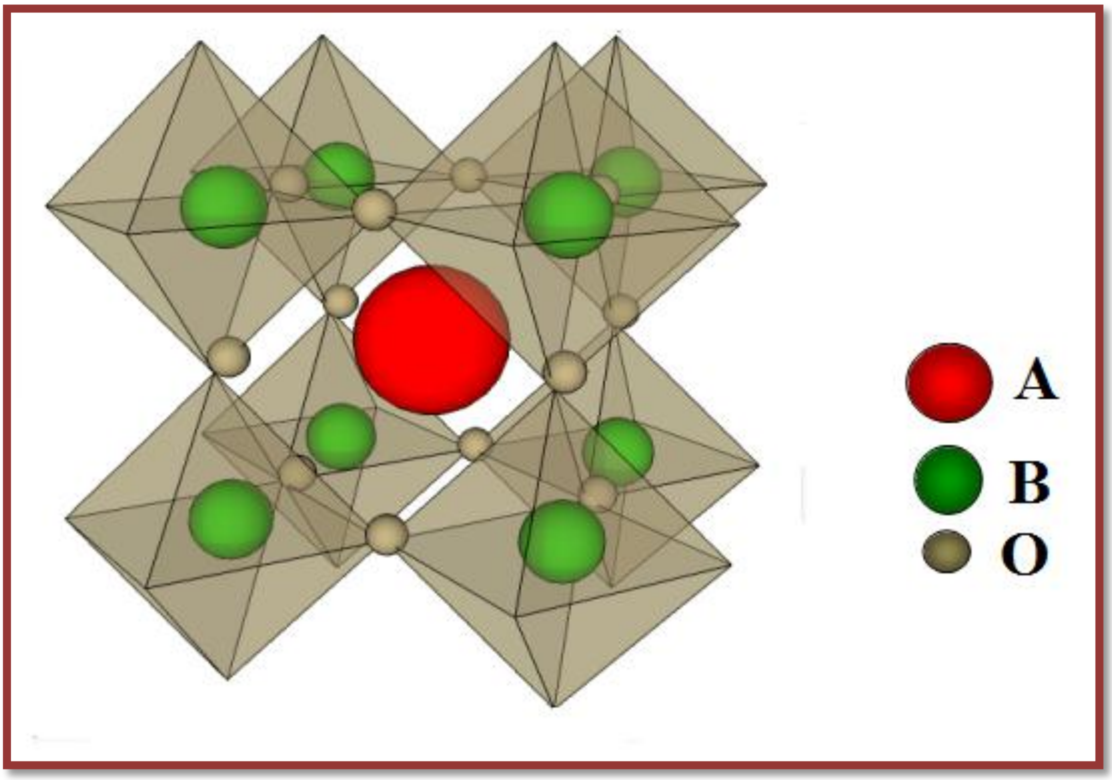

**الشكل(I-1):** خلية الوحدة للبروفسكيت حيث يتوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و $X_2$ [5].

و تشير التقديرات إلى أن أكثر من 50% من حجم الأرض يتكون من معادن بروفسكيتية، حيث يعتبر هذا النوع من الأكاسيد من الفئات المهمة في كيمياء و فيزياء الحالة الصلبة لأنها قادرة على عرض العديد من الخصائص الهامة من الناحية التكنولوجية كالناقلية الفائقة، العزل الكهربائي و الناقلية الأيونية لأيونات الأوكسجين أو الهيدروجين مثلا [5-9].

## I-2-2. تركيبة بنية البروفسكيت:

تُعرف الصيغة العامة للبروفسكيت بـ $ABO_3$، وهي تَضُم أكبر عدد ممكن من عناصر الجدول الدوري لمندلييف (أنظر للملحق A) و من بين هذه الذرات (Mg، Ga، Sr، Co و Fe)، حيث A و B كاتيونين و ينتميان على التوالي إلى المعادن القلوية أو الترابية النادرة ذو جوار أقرب Z=12 (مثل: Ba، Ca، Sr، Na، K...)، و الآخر إلى المعادن الإنتقالية و له Z=6 (مثل: Ti، Zn، Ta، Zr...) و كذا الأوكسجين ذو الجوار الأقرب Z=6، كما تتميز في الحالة المثالية بِبُنية بلورية مكعبة و زمرة فضائية $Pm\bar{3}m$ [10]، كما هو موضح في الشكل (I-2).

من أجل تشكيل بنية أكسيد البروفسكيت يجب أن تحتوي الثنائية ($A^{m+}$, $B^{n+}$) على عدد من المواصفات، و من جهة أخرى ينبغي أن يكون مجموع عددي أكسدة الثنائية ($A^{m+}$, $B^{n+}$) أي n و m على التوالي مساو إلى 6+ و هذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يَتموضَع الكاتيون الأقل حجما $B^{n+}$ في رؤوس المكعب و تشغل الأيونات $O^{2-}$ مركز الحواف أما الكاتيون $A^{m+}$ فيكون في مركز المكعب، و فيما يخص العدد التناسقي لـ $O^{2-}$، $B^{n+}$ فهو 6 بالنسبة لبعضهما البعض و أما $A^{m+}$ فيكون 12 لأنه يتموقع في الفجوة المتشكلة بين ثمانيات الأسطح للمكعب [5، 9، 11، 12]، كما هو يوضح الشكل (I-2):




**الشكل(I-2):** خلية الوحدة للبروفسكيت $ABO_3$ [13].

و حسب أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تتميز بـ:

- **البنية البروفسكيتية البسيطة:**

في هذه الحالة يكون الموقعان A و B كلاهما مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل: $SrTiO_3$ ، $PbTiO_3$، $BaMnO_3$، $KNbO_3$ و $CaTiO_3$...إلخ [14].

- **البنية البروفسكيتية المعقدة:**

في هذا النوع من التركيبة البنيوية تُحتَل A و B كلاهما من طرف نوعين من الذرات مثل: $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$، $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$، $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ و $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ... إلخ [15].

### I-2-3. العوامل التي تتحكم في إستقرار بنية البروفسكيت:

إن من شروط إستقرار بنية البروفسكيت هو إعتمادها على معاملين مهمين الأول يُدعى معامل التّحَمُّل و الثاني فعل يان- تيلر.

#### I-2-3-1. معامل التحَمُّل (Le facteur de tolérance):

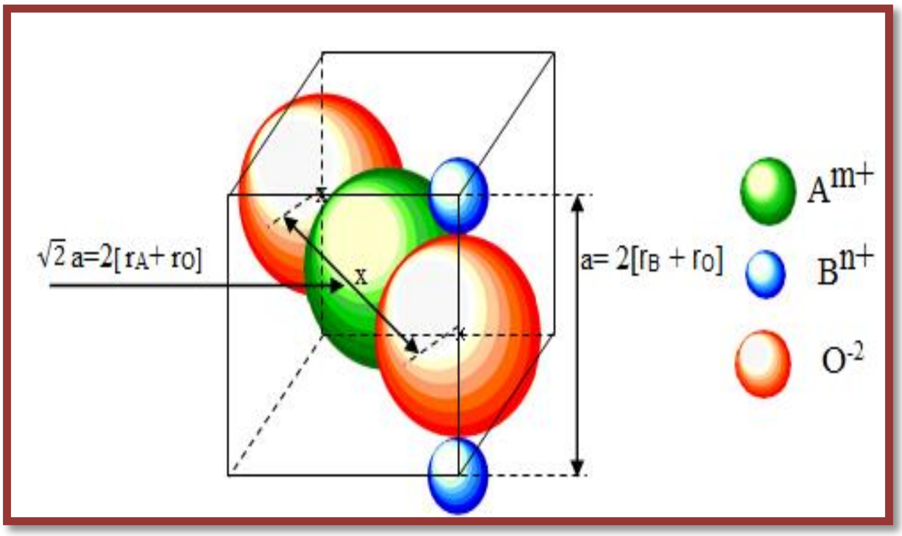
و هو عبارة عن معيار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يُرمز له برمز t و تم تعريفه من قبل العالم غولدشميت (V. M. Goldschmidt) عام 1927م [16]، و يُعرّف على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبُنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية [14]. و أيضا يُعرف على أنه درجة من عدم توافق AX و $BX_2$ على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم تحَمُّل الأيونات أم لا من قبل البروفسكيت، و من المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات و التي تعطي ما يسمى بـ "بنية

البروفسكيت المثالية"، بالإضافة إلى أنه يمكن إعتباره مؤشرًا لمعرفة نوع الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى، ففي الحالة المستقرة تملك البنية البروفسكيتية معامل تَحمُّل يُحقق $0.75 < t < 1.02$ [11]، و يُعرف معامل التَحمُّل بالصيغة التالية:

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

حيث تمثل $r_A$، $r_B$ و $r_O$ أنصاف الأقطار الأيونات A، B و O على التوالي.

و الشكل (I-3) يوضح كيفية الحصول على العلاقة السابقة:




**الشكل(I-3):** أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة $ABO_3$ [5].

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

بشكل عام هذه الخلية المكعبة تخضع لتشوهات و إنخفاض في التناظر البلوري لقيم أقل من معامل التحمل t. و الجدول التالي يعطي معاملات التحمل لبعض البُنى البروفسكيتية.

**الجدول(I-1):** معاملات التّحَمُل لبعض البُنى البروفسكيتية [14].

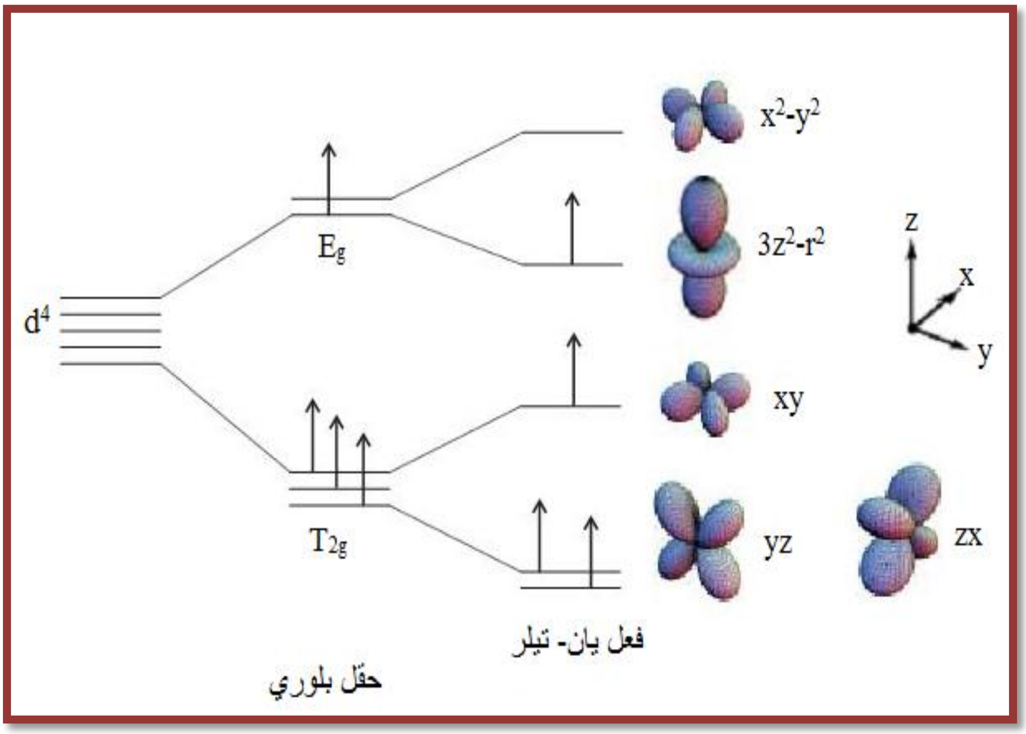
| t > 1.06 | 0.75 <t<1.06 | | | t < 0.75 |
|---|---|---|---|---|
| | 0.99 < t <1.06 | 0.96 < t < 0.99 | 0.75 < t < 0.95 | |
| سداسية (Hexagonal) | مكعبة (Cubic) | تشوه النظام المُعيني (rhomboedric Distortion) | تشوه متوازي المستطيلات (orthorhombic Distortion) | الإلمينيت (ilmenite) |

**I-2-3-2. فعل يان- تيلر (L'effet Jahn - Teller):**

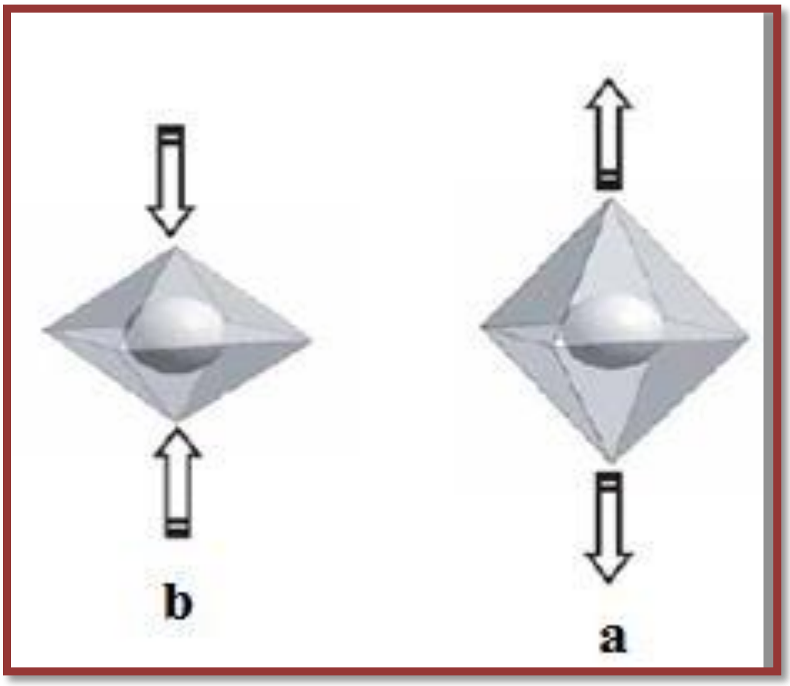
يسمى أيضا تشوه يان- تيلر فلقد عُرِف هذا الفعل أول مرة من قبل العالمين آرثر هيرمان يان و إدوارد تيلر في عام 1937م، و هو يصف التشوه الذي يحدث لهندسة الجزيئات غير الخطية في بعض الحالات، و يُمكن أن نُعرفه بالنظرية التالية "كل جزيء غير خطي، لا يمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها إنحلال في الحالة المستقرة". حيث لوحظ هذا التأثير في ثماني الأسطح $BO_6$.

إن الكاتيونات B المُتموضعة في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3d إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات ذرية حيث تنقسم إلى مستويي طاقة $T_{2g}$ ($d_{xy}$، $d_{xz}$، $d_{yz}$) و $E_g$ ($d_{x^2-y^2}$، $d_{z^2}$). و كذلك تكون الطاقة الناتجة من المدارات $T_{2g}$ منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات $E_g$ [13].

إن تأثير يان- تيلر يؤدي إلى حالة إنحطاط لمستويات الطاقة في $T_{2g}$ و $E_g$، و يتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات و حالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، و يَنص هذا التأثير على أن: "لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر و الطاقة في النظام"، و هذا يتم بالإستناد إلى الإلكترونات في الطبقة 3d للكاتيونات B. و بالإضافة إلى ذلك إن مستويات الأوربيتالات $T_{2g}$ و $E_g$ تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الإستقرار في البنية المشوهة و التقليل من الطاقة الكلية للنظام [11، 13، 17] كما هو موضح في الشكل (I-4)، و بالتالي يحدث تشوه (إستطالة أو ضغط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B و الشكل (I-5) يوضح ذلك.




**الشكل(I-4):** إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان- تيلر (J-T) [11].




**الشكل(I-5):** تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان - تيلر

(a)الإستطالة و (b) الضغط [17].

## I-2-4. الخصائص الفيزيائية لمركبات البروفسكيت و تطبيقاتها:

ركزت الكثير من الأبحاث العلمية على الأكاسيد البروفسكيتية $ABO_3$ منذ إكتشافها، و تَكمن أهمية هذه الفئة من المركبات من خلال ثماني الأسطح $BO_6$ لأن أغلبية الأيونات A من العناصر القلوية أو القلوية الترابية النادرة و 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 و بالتالي يمكن إعتبار المركب $SrTiO_3$ عازل لأن المعدن Ti لا يملك أي إلكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة) على عكس المعدنين Ni و Cu اللذين يملكان إلكترونات في عصابة النقل و بالتالي تجعل المركبات $LaNiO_3$ و $LaCuO_3$ مواد ناقلة، كذلك فإنّ البروفسكيت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات كما هو موضح في الجدول (I-2).

إن ميزة الفيروكهربائي للمركب $BaTiO_3$ المذكور في الجدول أدناه تعني إحتفاظ البلور بخاصية الإستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد. يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحَمُّل t بقيمة 1.06 لأن الأيون $Ti^{4+}$ إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الأسطح، لذلك سوف يتراخى نحو خمسة أيونات أوكسجين في المجسم الثماني و تخضع كل الأيونات $Ti^{4+}$ المجاورة لهذا الفعل، و بناءً على ذلك سيتم تشكيل لثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي. و تعد الفيروكهربائي خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي [4، 18، 19].

أما عن ميزة النقل الأيوني المذكورة في الجدول (I-2) و خاصة لأيونات الأوكسجين مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود و الأغشية النفوذة للأوكسجين، فلقد استخدمت مواد ذات ناقلية سريعة للأوكسجين منذ فترة إلا أن درجات الحرارة تقارب 1000 درجة مئوية و لهذا تُجرى الدراسات اليوم للبحث عن مواد

تعمل في درجات حرارة منخفضة لأن هذه الأخيرة من شأنها تسهيل تشغيل هذه التطبيقات. فعلى سبيل المثال، يعتبر المشتق البروفسكيتي $BaInO_{2.5}$ ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أثّبت أنّ هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها إمكانية النقل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [4، 20].

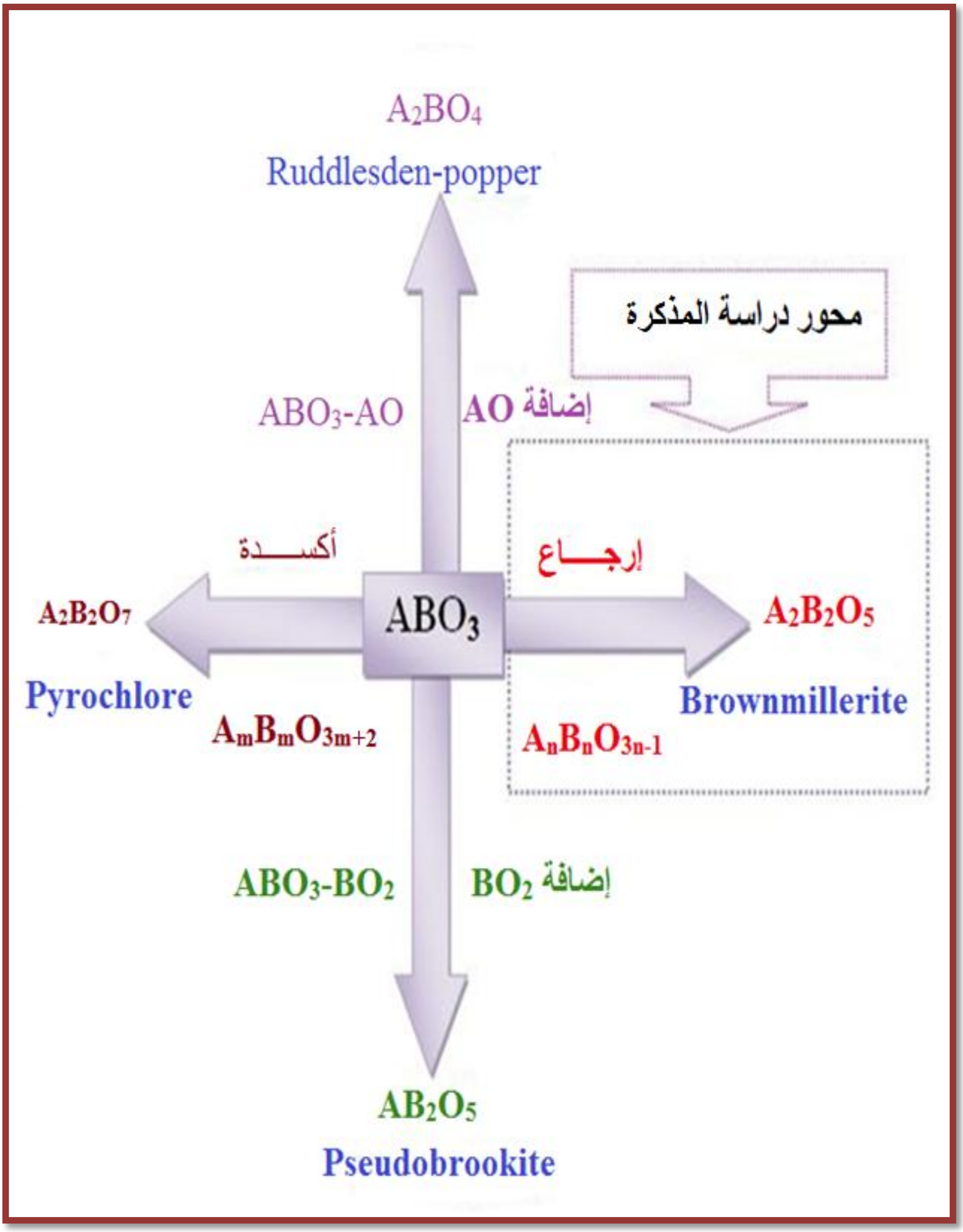
في عام 1986م أكتشِفت بعض المشتقات البروفسكيتية و التي رشحت لأن تكون ذات ناقلية فائقة عند درجات الحرارة العالية و هي تتضمن العديد من المواد، هذا الإكتشاف ساهم في تعزيز العلم الذي يتعلق بمجال أكاسيد المشتقات البروفسكيتية. و كان أول مركب عُرف حينها ذو ناقلية فائقة هو $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [4، 21، 22].

**الجدول(I-2):** خواص بعض المركبات البروفسكيتية و التطبيقات الممكنة لها [4].

| المركب | الخاصية 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 و الأيونات | نشر الغاز في الأغشية |
| $BaInO_{2.5}$ | ناقل أيوني | إلكتروليت خلية الوقود الصلب |
| $AMnO_{3-x}$ | مقاومة مغناطيسية كبيرة | رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة |

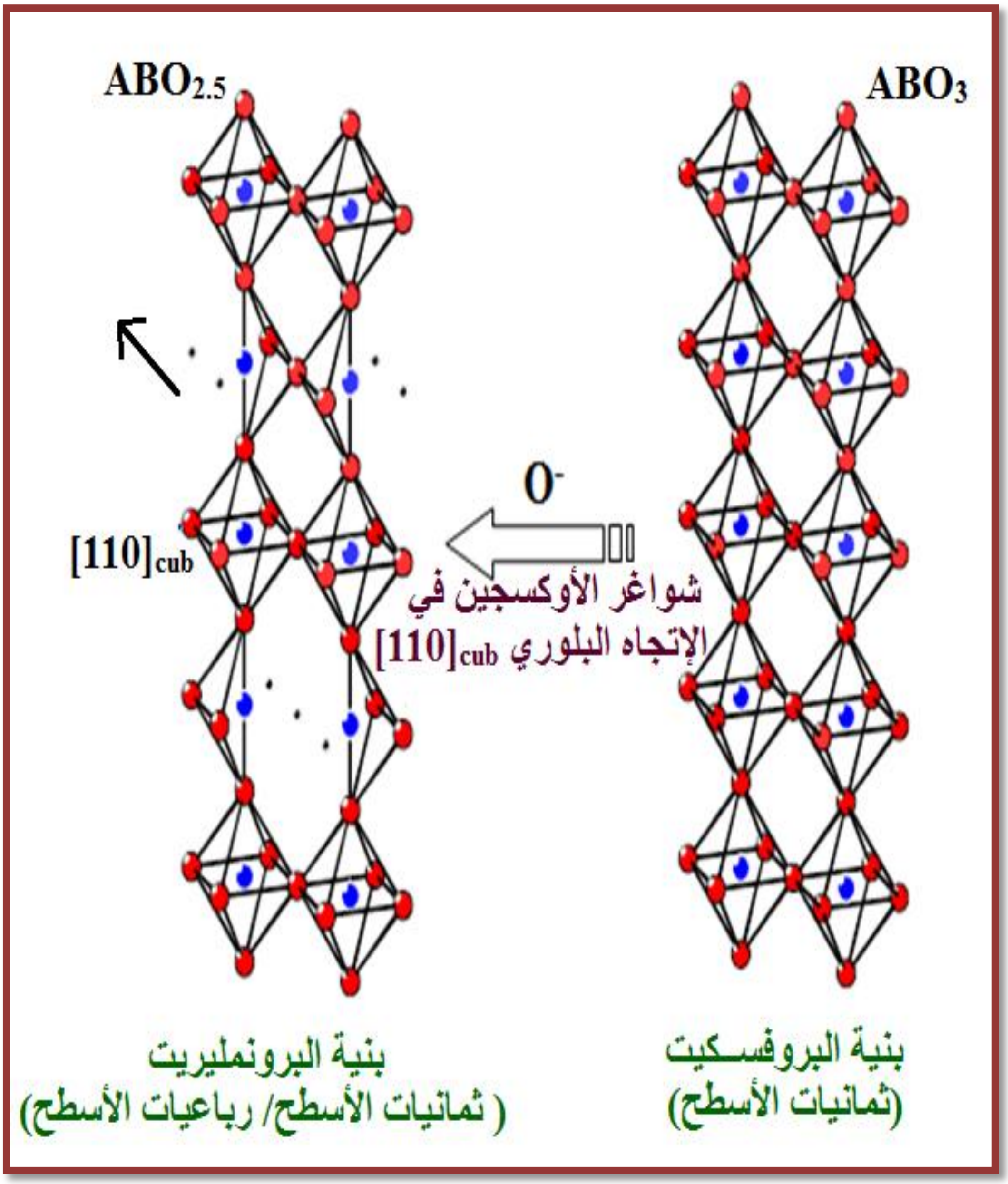
## I-2-5. المشتقات البروفسكيتية:

إن مرونة البنية البروفسكيتية، بالإضافة إلى عدم إكتمال تفاعل العناصر (La non stoechiométrie) ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (I-6)، فعند إضافة AO إلى البنية البروفسكيتية تتحول إلى الطور $A_2BO_4$ (Ruddlesden-popper). أما عند إضافة $BO_2$ فينتج عنهما الطور $AB_2O_5$ و كمثال على ذلك Pseudobrookite، و الأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغير محتوى الأوكسجين من خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هي على التوالي $A_2B_2O_7$ (من أمثلتها أكاسيد Pyrochlore)، و $A_2B_2O_5$ التي تسمى بـ Brownmillerite و هذه الأخيرة هي محور دراستنا في هذه المذكرة.




**الشكل(I-6):** مشتقات البنية البروفسكيتية [9].

و يتم الحصول على المركبات $A_2B_2O_5$ من خلال إرجاع البروفسكيت $ABO_3$ عن طريق شواغر الأوكسجين في الإتجاه البلوري $[110]_{cub}$ (و الرمز cub يدل على أن الاتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة) و بالتالي الحصول على $ABO_{2.5}$ [4، 5]، كما هو موضح في الشكل (I-7):

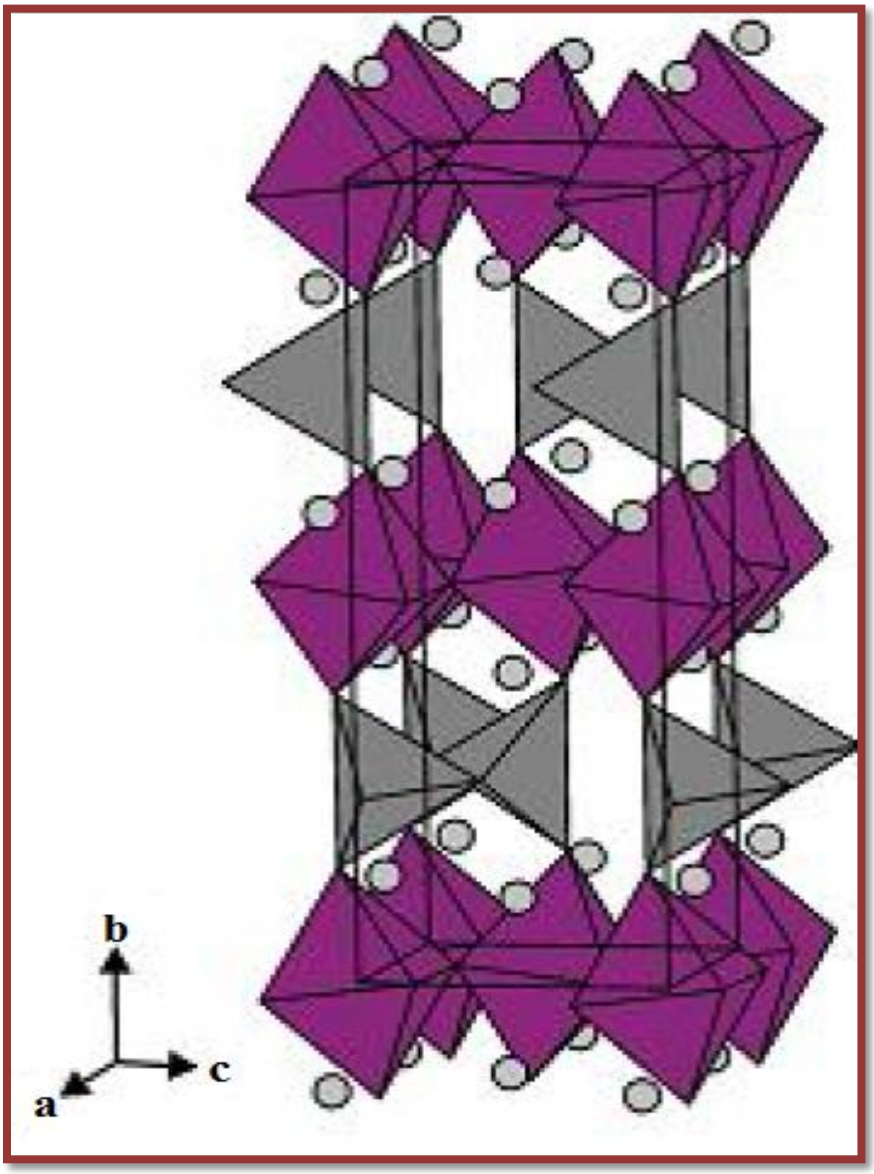



**الشكل(I-7):** إشتقاق بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ عن طريق إحداث شواغر أوكسجين في الإتجاه البلوري $[110]_{cub}$ لبنية البروفسكيتية [3].

## I-3. بنية البرونمليريت:

### I-3-1. وصف بنية البرونمليريت:

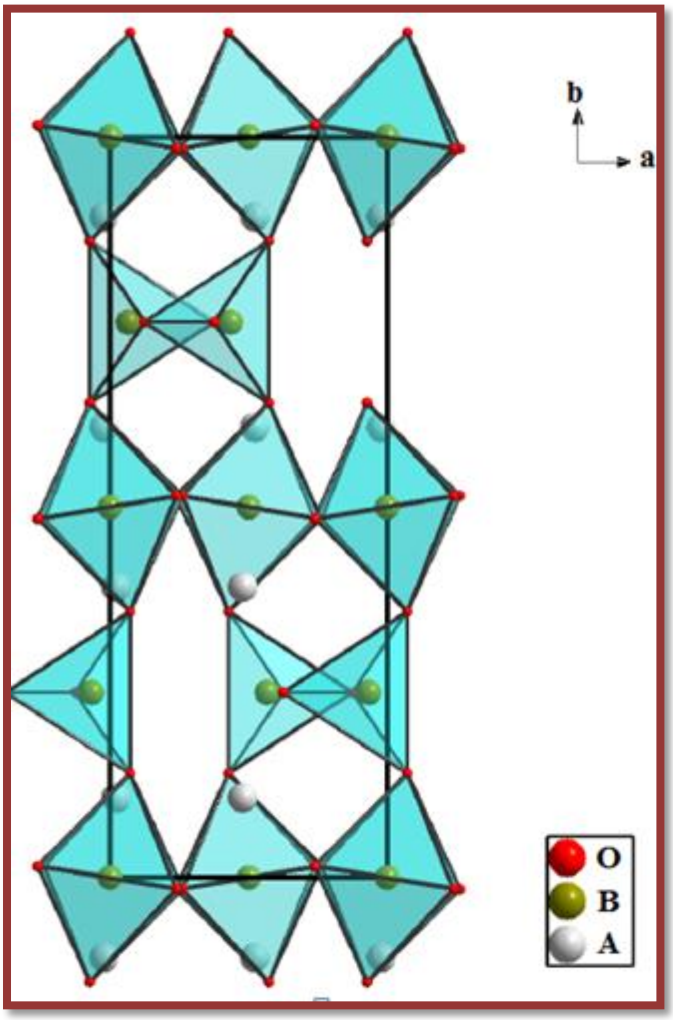
أطلق إسم البرونمليريت نسبة إلى العالم برونملير (L. T. Brownmiller) الذي اكتشفها في عام 1928م برفقة العالم هانسن (Hansen)، عندما قاما بأول دراسة على المركبات التالية: $Fe_2O_3$، 2CaO، $Al_2O_3$ و 4CaO. حيث تمكنا من إثبات أنّ الهيكل العام للبرونمليريت $A_2B_2O_5$ يتكون من تناوب طبقات رباعيات الأسطح $BO_4$ (يرمز لها بالرمز T) و ثمانيات الأسطح $BO_6$ (يرمز لها بالرمز O) بالتوازي على طول المحور b [12]، كما هو موضح في الشكل (I-8).




**الشكل(I-8):** بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ [23].

يمكن إستنتاج النموذج البلوري للبرونمليريت ذو الصيغة العامة $A_2B_2O_5$ من بنية البروفسكيت $ABO_3$ بواسطة إزالة ثلث (1/3) الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأسطح (0k0) في الخطوط الموازية للمحور c ($c < a < b$) [23]، هذه الثغرات التي تشكل قنوات ذات بعد واحد (1D) تمكِن من الهجرة لنشر الأيونات في طبقات رباعي السطوح، يمكن أن تساهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأوكسجين داخل هذا النوع من البنيات. إن أيونات الأوكسجين تشكل سلاسل منعرجة في رباعيات السطوح [5، 12، 24- 26] (أنظر الشكل (I-9))، حيث يتم توضيح الأمر من القنوات الموجودة في طبقات رباعيات الأسطح المصنوعة من مركبات البرونمليريت تتكون من طبقات متبادلة من ثماني السطوح و رباعي السطوح، و بالتالي فإن بنية البرونمليريت ترتبط مع الخلية البروفسكيتية بالعلاقة التالية [5]:

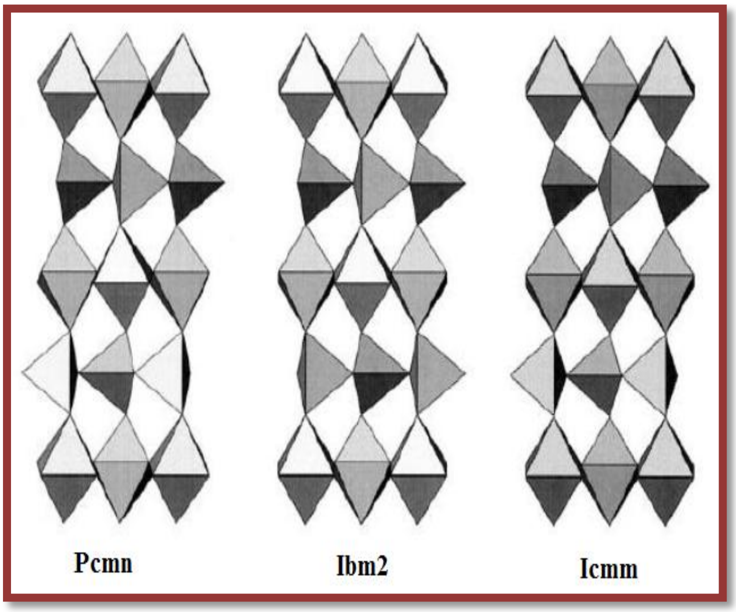
$$b \approx 4a_p \text{ ،} a \approx c \approx \sqrt{2}a_p \qquad (2\text{-I})$$




**الشكل(I-9)**: نموذج يوضح متعددات السطوح الموجودة في بنية البرونمليريت [5].

و قد تم إجراء أول دراسة على مركبات البرونمليريت بواسطة إنعراج الأشعة السينية التي حُققت من طرف العالم برتوت (E. F Bertaut) على بلورة أحادية و قد لقيت غموضا في إيجاد الزمر الفضائية، و بإستعمال الطريقة الإحصائية حُدِدَت هذه الأخيرة و أُثبتَت أنها تحقق الشرط h+k+l=2n+1 التي تنتمي إلى شبكة برافي من النوع P و هي الزمرة الفضائية Pnma [12].

أُستخلص التركيب البلوري من طرف العالم Bertaut و زملاؤه، حيث إستخدموا الزمرة الفضائية Pcmn لوصف بُنية. و في وقت لاحق من قبل العالم Colville و زملاؤه حيث إستخداموا الزمرة الفضائية Ibm2 (centrosymmetric)، ففي هاتين الدراستين هناك نتائج متضاربة حول التماثل؛ حيث تختلف الزمرتان Pcmn و Ibm2 في ترتيب السلسلة في رباعيات الأسطح. و يمكن إضافة تناظر ثالث و هي الزمرة الفضائية Icmm. في الزمرة الأخيرة من التناظر سيتم ربط السلاسل رباعيات الأسطح عشوائيا [5]. و هذا ما يبينه الشكل (I-10).

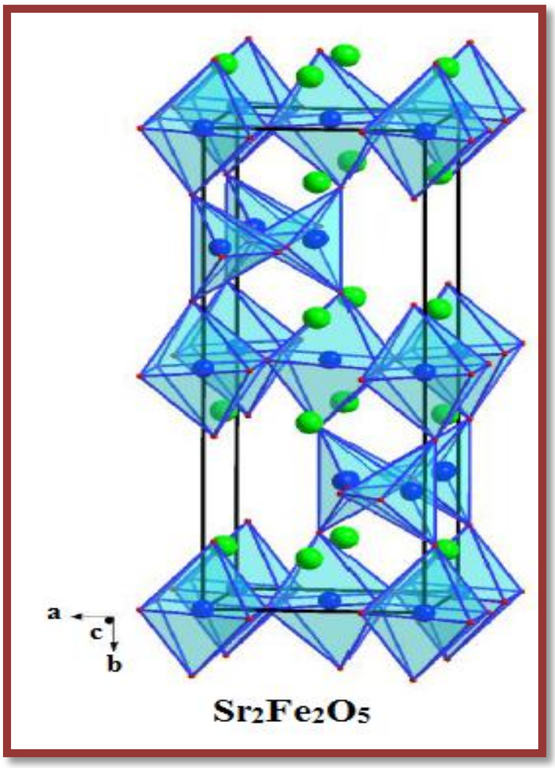



**الشكل(I-10):** نماذج لمتعددات السطوح للثلاث الترتيبات الممكنة لبنية البرونمليريت [25].

## I-3-2. بنية المركب $(Sr, Ca)FeO_{2.5}$:

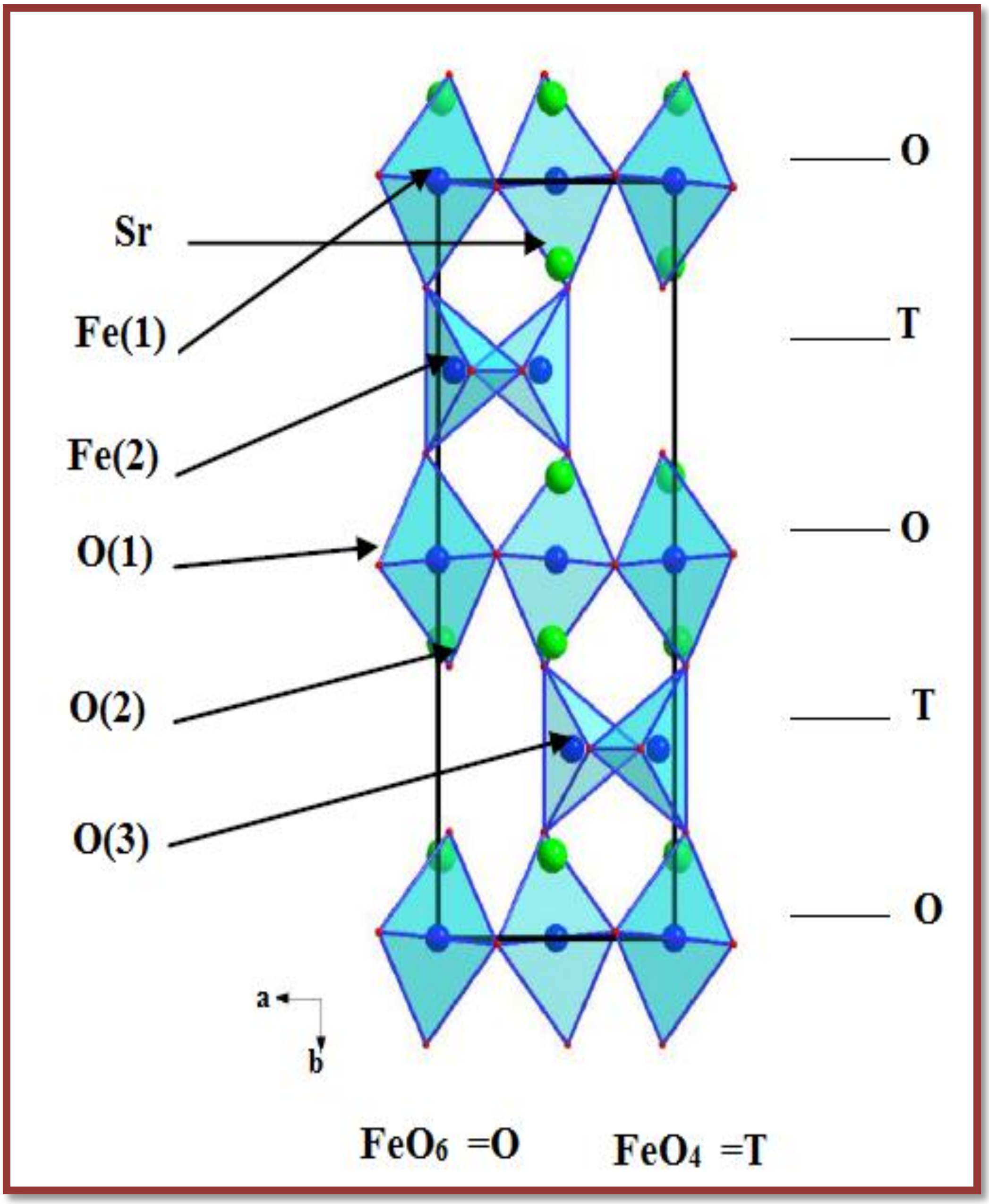
### I-3-2-1. بنية المركب $Sr_2Fe_2O_5$:

إن المركب $Sr_2Fe_2O_5$ لديه نفس الصيغة لبنية البرونمليريت $(A_2B_2O_5)$ و هو يتكون من طبقات متبادلة مرتبطة بواسطة قمم رباعيات الأسطح $FeO_4$ و ثمانيات الأسطح $FeO_6$ [5، 27-29]، كما هو مبين في الشكل (I-11):



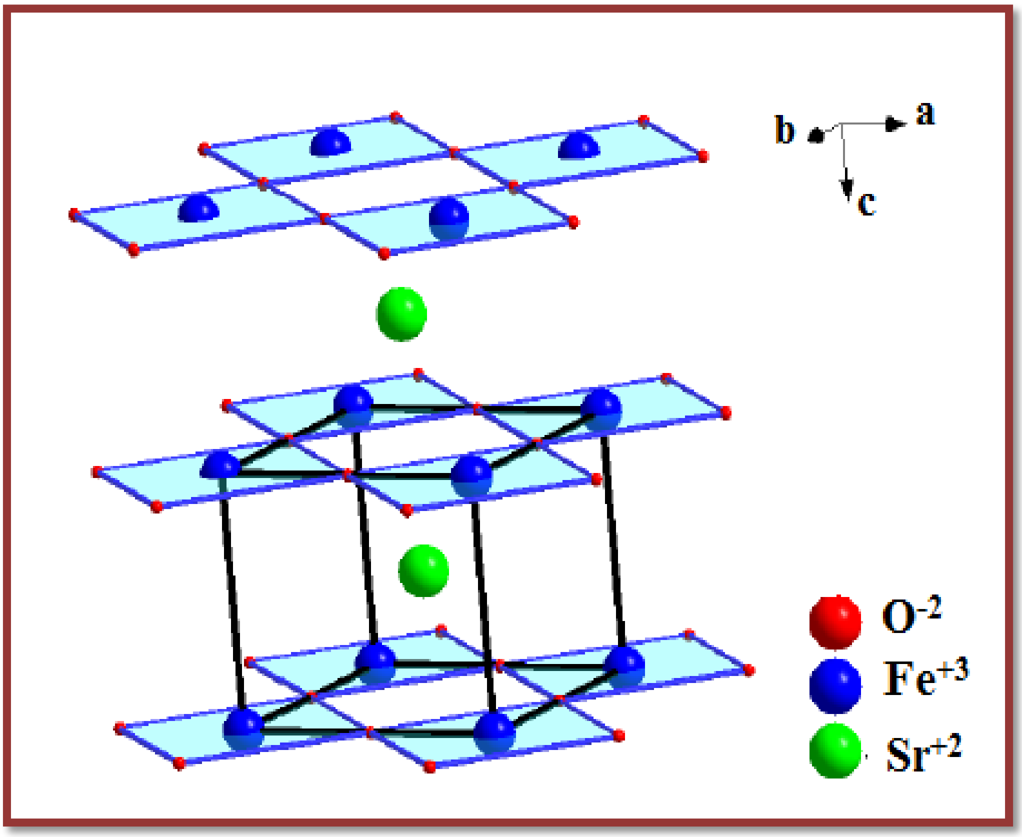

**الشكل (I-11):** بنية المركب $Sr_2Fe_2O_2$ [5].

إن ترتيب المواضع الشاغرة للأوكسجين ينتج عنه طبقات ثمانيات الأسطح $FeO_6$ بالتناوب مع طبقات رباعيات الأسطح $FeO_4$، حيث ينتج من هذا التناوب طبقات النظام التالي OTOTOT ... [5]، كما هو مبين في الشكل (I-12).




**الشكل(I-12):** بنية المركب $Sr_2Fe_2O_5$ تُظهر طبقات ثماني الأسطح ($FeO_6$) بالتناوب مع رباعي الأسطح ($FeO_4$) [5].

و قد تم إكتشاف بُنية جديدة للمركب $SrFeO_2$ من قبل العالم Tsujimoto و زملاؤه [29] و هي تتكون من عدد من الطبقات اللانهائية من رباعيات الأسطح $FeO_4$ حيث تشكل مستوي مربع كما يوضحه الشكل (I-13).




**الشكل(13-I):** بنية $SrFeO_2$ [5].

و الجدول التالي يمثل المواقع الذرية في المركب $Sr_2Fe_2O_5$.

**الجدول(3-I):** المواقع الذرية في المركب $Sr_2Fe_2O_5$ [25].

| نوع الذرة | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Sr | 0.0159 (3) | 0.10933 (8) | 0.5 |
| Fe(1) | 0 | 0 | 0 |
| Fe(2) | -0.0678 (3) | 0.25 | -0.0445 (3) |
| O(1) | 0.25 | -0.0077 (1) | 0.25 |
| O(2) | 0.0490 (4) | 0.1402 (1) | 0 |
| O(3) | -0.1421 (7) | 0.75 | 0.6245(8) |

إن نتائج حيود النيوترونات على المسحوق و إنعراج الأشعة السينية على أحادي البلورة، تبين أنّ المركب $Sr_2Fe_2O_5$ يَمتلك بُنية غير منتظمة Imma، أو منتظمة I2mb مع نوع واحد من سلاسل رباعيات الأسطح. و يدل عدم الإنتظام في بنية Imma على تناوب غير منتظم في طبقات رباعيات الأسطح المكونة من سلاسل L و R.

إن وصف البنية $Sr_2Fe_2O_5$ في كلا زمرتي الفضاء Pcmn و I2mb يختلف فقط في تناظر الموقع الثماني السطوح للأيونات الموجبة. و يمكننا ملاحظة إختلافات في إتجاهات رباعيات الأسطح على طول المحور b، و بمعنى يوجد هناك ترتيب بالتناوب 'OTOT في الزمر الفضائية Pcmn و Icmm و ترتيب OTOTفي الزمرة الفضائية I2mb، و هذا الأخير لوحظ خلال دراسة بلورة أحادية $Sr_2Fe_2O_5$ [5].

كما أن العالم Fisher و زملاؤه قاموا بحسابات نظرية على ثوابت الخلية و طاقة الشبكة للمركب $Sr_2Fe_2O_5$ و هي مُبينة في الجدول (4-I).

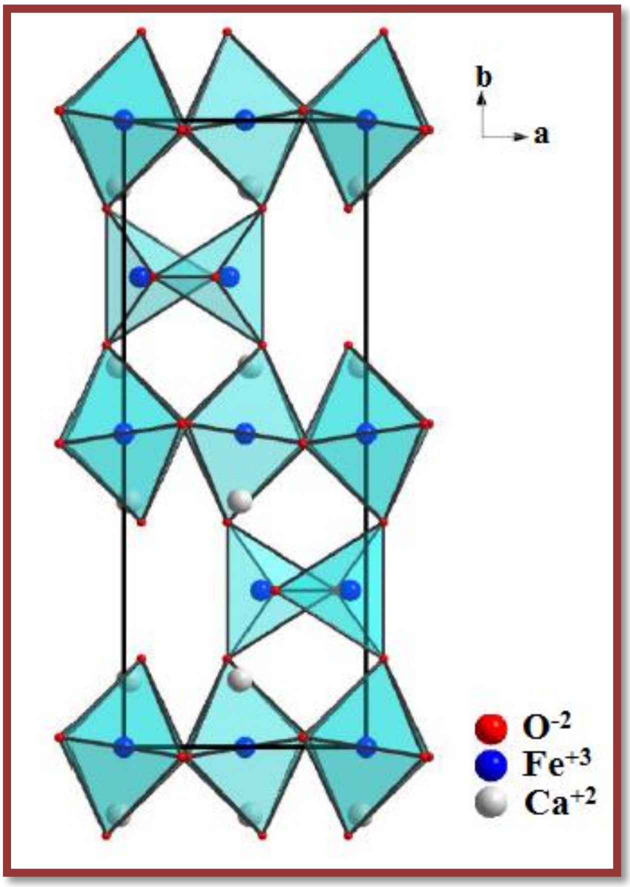
**الجدول(4-I):** ثوابت الخلية و طاقة الشبكة المثالية لـ $Sr_2Fe_2O_5$ [5].

| | المحاكاة | التجريبية |
|---|---|---|
| a (Å) | 5.697 | 5.6688 |
| b (Å) | 14.848 | 15.5775 |
| c (Å) | 5.594 | 5.5253 |
| طاقة الشبكة (eV) | -218.65 | - |

### I-3-2-2. بنية المركب $Ca_2Fe_2O_5$:

يُعرف المركب $Ca_2Fe_2O_5$ بأنه ينتمي إلى عائلة البرونمليريت $A_2B_2O_5$، و قد تم دراسة بنيته البلورية لأول مرة من قبل Bertaut و زملاؤه. و لقد كرست العديد من الدراسات و البحوث لفحص المركب $Ca_2Fe_2O_5$الذي يتبلور في نظام معيني مستقيم مع الزمرة الفضائية Pcmn و ثوابت شبكة التالية [5]: a= 5.5946 Å، b= 14.8273 Å و c= 5.4307 Å.

تحتوي بنية المركب $Ca_2Fe_2O_5$ على طبقات متناوبة و متتالية على طول المحور b في رباعيات الأسطح $FeO_4$ و ملتوية و ثابتة القمم في ثمانيات الأسطح $FeO_6$ و كما هو مبين في الشكل (14-I):




**الشكل(I-14):** بنية $Ca_2Fe_2O_5$ [5].

تُعطى المواقع الذرية في الجدول التالي:

**الجدول(I-5):** مواقع الذرية لمركب $Ca_2Fe_2O_5$ [29].

| نوع الذرة | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Ca | 0.0221 (4) | 0.1078 (1) | 0.4826 (4) |
| Fe(1) | 0 | 0 | 0 |
| Fe(2) | -0.0656 (2) | 0.25 | -0.0543 (2) |
| O(1) | 0.2382 (4) | -0.0156 (1) | 0.2634 (4) |
| O(2) | 0.0 727 (3) | 0.1408 (1) | 0.0236 (4) |
| O(3) | -0.1246 (4) | 0.25 | 0.5994 (4) |

إن القياسات المغناطيسية على أساس مطياف $^{57}Fe$ Mössbauer و حيود النيوترونات على المركب $Ca_2Fe_2O_5$ قد كشفت على أنه فيرومغناطيسي [31].

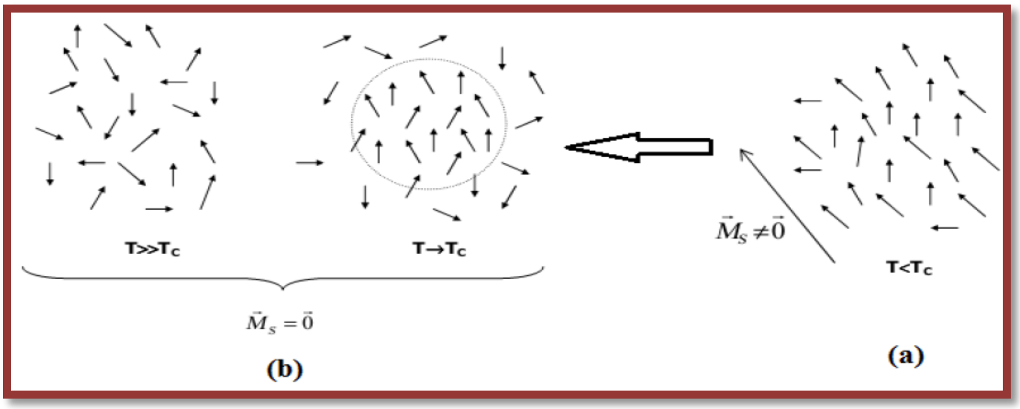
### I-3-2-3. بنية المركب $(Ca, Sr) FeO_{2.5}$:

لقد تم إثبات أن المركبين $SrFeO_{2.5}$ و $SrCoO_{2.5}$ يقبلان إقحام أوكسجين حتى في درجة حرارة الغرفة لتشكيل بنية البروفسكيتية $Sr(Fe, Co)O_3$ [32، 33]، عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية، في حين أن أكسدة المركب $CaFeO_{2.5}$ لا يسمح به إلا في الشروط المناسبة. لتفسير هذا الإختلاف المهم في حركية الأوكسجين عند درجات الحرارة المنخفضة، قام Paulus و زملاؤه [34] بدراسة المركبين $SrFeO_{2.5}$ و $CaFeO_{2.5}$ بواسطة تشتت النيوترونات غير مرنة (INS)، مع طريقة (DFT) و نعني بها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (Density Functional Theory).

من وجهة النظرة البنيوية، كلا المركبين $CaFeO_{2.5}$ و $SrFeO_{2.5}$ يختلف في إستطالة و تراص في طبقات ثمانيات الأسطح و رباعيات الأسطح على المحور b، مما يعني أن محور التعبئة لطبقات ثمانيات الأسطح و هذا في درجة حرارة الغرفة، أقصر بكثير بالنسبة للمركب $CaFeO_{2.5}$ (14.77 Å مقابل 15.57Å للمركب $SrFeO_{2.5}$). يُنتج الإختلافات البنيوية أيضا لظواهر إنتظام-عدم إنتظام حول سلاسل رباعي السطوح $FeO_4$. ففي حين أن $CaFeO_{2.5}$ يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma، مع تنسيق طبقات رباعي السطوح يتبلور $SrFeO_{2.5}$ في الزمرة الفضائية Imma [5].

## I-3-3. الخصائص الفيزيائية للمركبات البرونمليريت:

إن جميع المركبات التي تتبلور في بنية البرونمليريت تملك الصيغة $ABO_{2.5}$ كما في المركبات التالية: $CaFeO_{2.5}$، $SrCoO_{2.5}$ و $SrFeO_{2.5}$ و هذه المركبات لديها سلوك مركبات أشباه النواقل. و بالإضافة إلى ذلك ترتيب العزوم المغناطيسية في كل هذه المركبات يظهر في وضعية الفيرومغناطيسية المضادة عند درجات الحرارة الأقل من درجة حرارة نيل $T_N$ [12]، و هذه الأخيرة تمثل النقطة الفاصلة بين الطور البارامغناطيسي و الطور الفيرومغناطيسي. و التي تُعرف أيضا بدرجة حرارة كيري للفيرومغناطيسية المضادة، في حين أن التحول للمادة من حديدومغناطيسية (فيرومغناطيسية) إلى بارامغناطيسية يصحَبُه إنعدام للعزوم المغناطيسية المتوازية و المتضادة في الإتجاه [9] و الشكل (I-15) يوضح ذلك.




**الشكل(I-15)**: وصف تخطيطي مبسط يوضح إنتقال المادة من: (a) فيرومغناطيسية إلى (b) بارامغناطيسية [35].

و في الآونة الأخيرة تم إكتشاف خصائص أخرى لهذه المركبات، فالعائلة البروفسكيت غنية جدًا و تعطي الكيميائيين القدرة على تغيير المعادن الإنتقالية إلى بدائل جزئية و تعديل في مقاومتها غير المتجانسة. و هكذا فقد تبين في النظام $SrFe_{1-x}Co_xO_{3.0}$ وجود مقاومة من المغنطة، و هذا ما يفسر ظاهرة إنتقال الشحنة في $Fe^{3+} -- O^{2-} -- Co^{4+} \leftrightarrow Fe^{4+} -- O^{2-} -- Co^{3+}$.

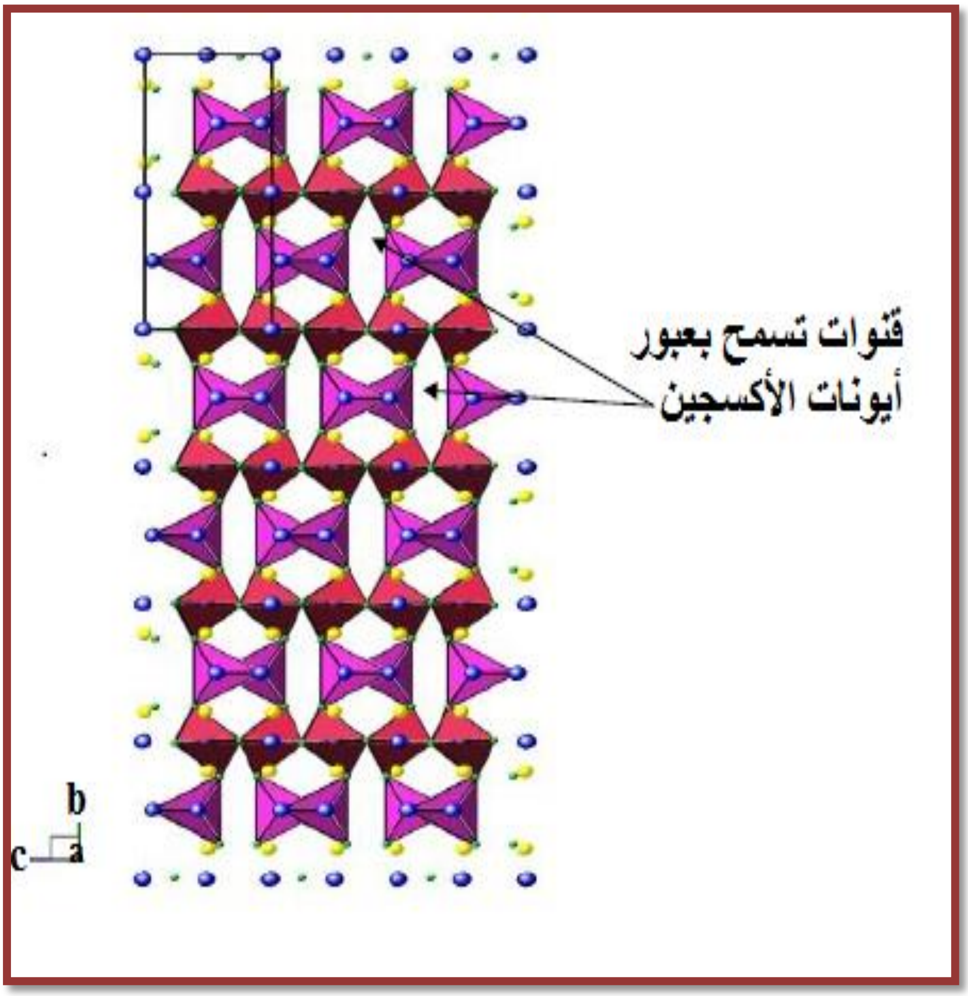
و يمكن أيضا قياس الناقلية الأيونية بأيونات الأوكسجين في المركب $Ba(In, Zn)O_{2.5}$ و كذلك أظهرت هذه المؤشرات أن الناقلية الأيونية تصبح أكثر أهمية في درجات الحرارة التي تفوق T= 600°C، و هذا النقل الأيوني ناتج من عدم الترتيب الستاتيكي للأوكسجين في مستوي رباعيات السطوح (ينسب إلى التناوب غير المنتظم لطبقات رباعيات الأسطح).

و سابقا أشير إلى أن المركب $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.0}$ أفضل ناقل لأيون الأوكسجين التي في أكسيد الزركونيوم $ZrO_2$ المطعم بأكسيد اليتريوم $Y_2O_3$ و الإمكانيات مضاعفة في العائلة البروفسكيت لزيادة النقل الأيوني و التقليل من درجات حرارة إشتغال الكتروليتات خلايا وقود الأكسيد الصلب SOFC [9]. هذه المركبات هي نماذج جيدة لدراسة الآليات التي تحكم التفاعلات المثيرة في درجة الحرارة العادية و أيضا من أجل دراسة الخصائص الفيزيائية مثل المغناطيسية و النقل الأيوني و الكهربائي. و في الفترة الأخيرة أمكن تحضير مركبات فيرومغناطيسية ذات قوة كبيرة، تستخدم في بناء المغناطيسيات الدائمة يمكنها منافسة المغناطيسيات الكهربائية [12، 36].

## I-3-4. الناقلية الأيونية:

إن النقل الأيوني يمثل مبدأ عمل و وظيفة مهمة تعتمد عليها مركبات خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC) في عملية إنتاج الطاقة الكهربائية. إن محاولة إيجاد أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين عند درجات الحرارة المعتدلة لزيادة كفاءة هذه الخلايا؛ فالبروفسكيتات المنقوصة الأوكسجين يمكنها أن تنقل الأيونات من مكان إلى آخر و ذلك من خلال إحتوائها على أماكن شاغرة كما هو موضح في الشكل (I-16). و تعتمد خاصية النقل الأيوني التي تتمتع بها هذه المركبات أساسا على حجم الأيونات و الفجوات التي تنتقل عبرها.

في السنوات الأخيرة، قام الباحثون بتحضير مواد جديدة ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين من فئة البرونمليريت تُعرف بأكاسيد ذات الناقلية العالية للأيونات من خلال تطبيق معايير خاصة، نذكر على سبيل المثال: $Ba_2In_2O_5$، $Sr_2Sc_{1.3}Al_{0.7}O_5$ التي تملك ناقلية $55.10^{-3}\ S.cm^{-1}$، $1.10^{-3}\ S.cm^{-1}$ على التوالي عند درجة حرارة 700 درجة مئوية [37].




**الشكل(16-I):** شكل توضيحي لأماكن عبور أيونات الأوكسجين $O^{2-}$ في البرونمليريت [9].

## الخاتمة:

تشير التقديرات إلى أن أكثر من 50% من حجم القشرة الأرضية هي مركبات معدنية بروفسكيتية، حيث تعتبر البُنية البروفسكيتية من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية، و هذه الأخيرة تعتبر مصدر لبنيات أخرى تشتق منها كالبرونمليرات، و تنتج هذه الأخيرة عن طريق إزالة ثلث (1/3) الأوكسجين بالتناوب في طبقات ثماني الأسطح، و بالتالي تتشكل فجوات يمكن أن يحدث من خلالها النقل الأيوني الذي يُعَد مِيزة مُهمة لهذه الأكاسيد، حيث يتم إعطاء الوصف الدقيق لهذه البنية من خلال إنعراج الأشعة السينية، و هذه الأخيرة ضمن الطرق التجريبية التي سيتم دراستها في الفصل الثاني.

# مراجع الفصل الأول

# مراجع الفصل الأول

[1] س. موسوي، هـ. ورقوزق و م. الأحمد، "دراسة خواص خلايا الوقود من نوع PEM و ديناميكية تشغيلها"، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسة، المجلد الخامس و العشرون، العدد الثاني، 243 (2009).

[2] ف. قاسم الأمير، "حل مشكلة الطاقة هو التحدي الأكبر للبشرية في القرن الحادي و العشرين"، مؤسسة الغد للدراسات و النشر، العراق (2005).

[3] س. حريز بالقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ بإستعمال إنعراج الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013 ).

[4] Fredrik Lindberg, "Studies of Oxygen Deficient Complex Cobaltates with Perovskite Related Structures", Doctoral thesis in Structural Chemistry, University Stockholm, Stockholm (2006).

[5] M. S. MAHBOUB, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie raman des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ ($\delta$ =0, 0.5)", Thèse doctorat, Université mentouri, Constantine, Algérie (2012).

[6] A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, oxford science publicqtions (1995).

[7] Antonio Diego Lozano, Gorrín, "Structural Characterization of New Perovskites", Universidad de la laguna, Spain (2012).

[8] Z. Hany, "Synthesis and characterization of cobalt-containing perovskite type Oxides", these doctoral in philosophy, university of Birmingham, Birmingham (2010).

[9] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2015).

[10] S. TEDJANI, "Calculation of the oxygen rate in the $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ compounds", thèse Master, University of El-Oued, Algérie (2016).

[11] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale", thèse de doctorat, université de Caen (2002).

[12] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de $SrCoO_{2.5+\delta}$ et

$La_2CoO_{4.0+\delta}$ étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", thèse de doctorat, université de Rennes1, France (2003).

[13] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: propriétés structurales et électroniques de l'interface $LaAlO_3$ / $SrTiO_3$", thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie (2010).

[14] M. Lamrani, N. Amaouz, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélec-trique a structure perovskite complexe de type $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_3$ (A=Sr, B=Zr,…)", Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie (2011).

[15] RIDA Kamel, "SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DES OXYDES $La_{1-x}M_xCrO_3$(M = Sr et Ce)", DOCTEUR en SCIENCES, Constantine, Algérie (2008).

[16] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetetze der Element VII, VIII" (1927/1928).

[17] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", these doctoral in philosophy, university college London, British (2010).

[18] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge and S.-W. Cbeong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, J. Phys. Chem. 97, 2368 (1993).

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

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

[21] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Physik B Condensed Matter, 64(2), 189 (1986).

[22] J. P. Attfield, Int. J. Inorg. Mat. 3, 1147 (2001).

[23] F. Ramezanipour, J. E. Greedan, J. Siewenie, T. Proffen, D. H. Ryan, A. P.Grosvenor, and R. L. Donaberger, inorg. chem. 50, 7779-7791 (2011).

[24] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب $SrFeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2014).

[25] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, Mater. Res. Bull. 34, 303-314 (1999).

[26] G. J. REDHAMMER, G. TIPPELT, G. ROTH, G. AMTHAUER, America Mineralogist. 89, 405-420 (2004).

[27] J. -C. Grenier, Ea. Norbert, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 58, 243-252 (1985).

[28] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potterq, J. Chem. Phy, 43 (6), 1907 (1965).

[29] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter & W. Paulus, Nature, 450, 1062-1065 (2007).

[30] C. Greaves, A. J. Jacobson, B.C. Tofield, B. E. F. Fender, Acta Cryst. B31, 641-646 (1975).

[31] K. Nomura and S. Tanase, Solid State Ionics 98, 229 (1997).

[32] R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino and C. Lamberti, J. Am. Chem. Soc 128, 13161-13172 (2006).

[33] A. Nemudry, P. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev and R. Schöllhorn, Chem. Mater. 10, 2403 (1998).

[34] W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M .Plazanet, K. Conder and C. Lamberti, J. Am. Chem. Soc. 130 (47), 16080-16085 (2008).

[35] M. Velazque, "Croissance cristalline, magnétisme critique et magnétor-ésistance colossale dans les manganites à structure Ruddlen-Popper $La_{1.2}(Sr,Ca)_{1.8}Mn_2O_7$", thése docteur, université Paris XI ufr scientifique d'orsay (2001).

[36] K. R. Kendall, C. Navas, K. T. Julie, C. Hans, D. Recent, "In perovskite-based Oxide ion conductors", Cambridge, elsevier science B.V (1995).

[37] M. Ceretti, "Formation de couches infinies de $SrFeO_2$ par la méthode $CaH_2$, étude du mécanisme réactionnel par diffraction de neutrons", université de Rennes, France1-263, 74205-35042 (2010).

# الفصل الثاني

## الطرق و التقنيات المستعملة

## II-1. مقدمـة:

منذ إجراء أول تجربة لإنعراج الأشعة السينية من البلورات سنة 1912م من طرف العالم ماكس فون لاوي أصبح بإمكان العلماء و الباحثين وصف الجسم البلوري من وجهة النظرة الكيميائية، كتحديد ماهية الروابط بين الذرات و الجزيئات و كذلك كل أبعاد البلورة، كما أصبح المجال مفتوحا أمام المختصين في دراسة الجسم الصلب لربط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمركبات الصلبة بِبُنيتها البلورية [1، 2].

تُعدّ تقنية إنعراج الأشعة السينية التقنية الأقوى و الأوسع إنتشارًا لتحديد البنية البلورية للمواد الصلبة، و يتم ذلك بتحديد كل ما يتعلق بالبلورة من أبعاد، زوايا و زمر فضائية...إلخ. و قبل إكتشاف هذه التقنية ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي و كانت المعلومات التي يستقيها العلماء آنذاك من دراستهم معلومات بسيطة ليست كافية لوصف البلورات و تفسير الظواهر. و لم تكن هذه التقنية معروفة إلا بعد إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم كونراد رونتجن (Conrad Roentgen) عام 1895م [3]، و بهذا أصبح بإمكان العلماء و الباحثين معرفة و تحديد التركيب البلوري للعديد من المواد، و للكشف عن الأشعة السينية المميزة المنبعثة من العينة نستخدم مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية.

سنستهل الدراسة بإعطاء نبذة تاريخية عن الأشعة السينية، و كذلك سَنُبين طبيعتها و طريقة إنتاجها، و سنتطرق إلى قانون براغ و سنختم هذه التقنية ببعض الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية و المساحيق. كما سنتعرف على مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، و مبدأ عملها، و أهم مكوناتها و كذلك دقة هذا الجهاز على إعتبار أننا سنستخدمها من أجل التأكد من وجود العناصر الكيميائية الموجودة في العينة المدروسة.

## II-2. ماذا يَعرف التاريخ عن الأشعة X؟

تُعَدُ هذه الأشعة من الأشعة الكهرومغناطيسية حيث أُكتشفت سنة 1895م من طرف العالم الألماني ويليام كونراد رونتجن Wilhelm Roentgen في فورتسبورغ في ألمانيا. بينما كان يُجري تجاربه على سلوك الإلكترونات داخل أنبوب مفرغ جزئيا من الهواء، فعند تسليط فولطية عالية بين طرفي الأنبوب لاحظ ضوء باهت نتيجة لتأين جزيئات الهواء المتبقية بواسطة الإلكترونات السريعة. و عند تسليط فرق كمون عالي و منع مرور الضوء داخل المختبر لاحظ ضوء باهت (تألق) على قطعة ورق صغيرة مغطاة بسيانيد البوتاسيوم (KCN) موضوعة على منضدة تبعد 1m عن الأنبوب. درس سبب هذا التألق و توصل إلى أنه لا يعود إلى الإلكترونات المنبعثة من الكاتود لأنها لا تخترق زجاج الأنبوب و ليس من الضوء الناتج عن عملية التفريغ لأن الأنبوب مغلق بقطعة سميكة من الورق الأسود، لذلك إستنتج بأن هذه الأشعة غير معروفة تولدت نتيجة لتسليط جهد عالي بين الكاتود و الأنود لها قابلية على إختراق الزجاج و فلورة بعض المواد [4].

و حتى يتأكد من أن هناك أشعة جديدة هي التي إخترقت تلك الأجسام و وصلت للشاشة قام بتجربة إضافية و هي أنه وضع يده أمام الأنبوبة المفرغة و شاهد على الشاشة الفوسفورية صورة لعظام يده. و منه إستنتج أنه إكتشف أشعة جديدة أطلق عليها إسم أشعة أكس "X" لأنه لم يكن يعرف ما هيتُها [4].

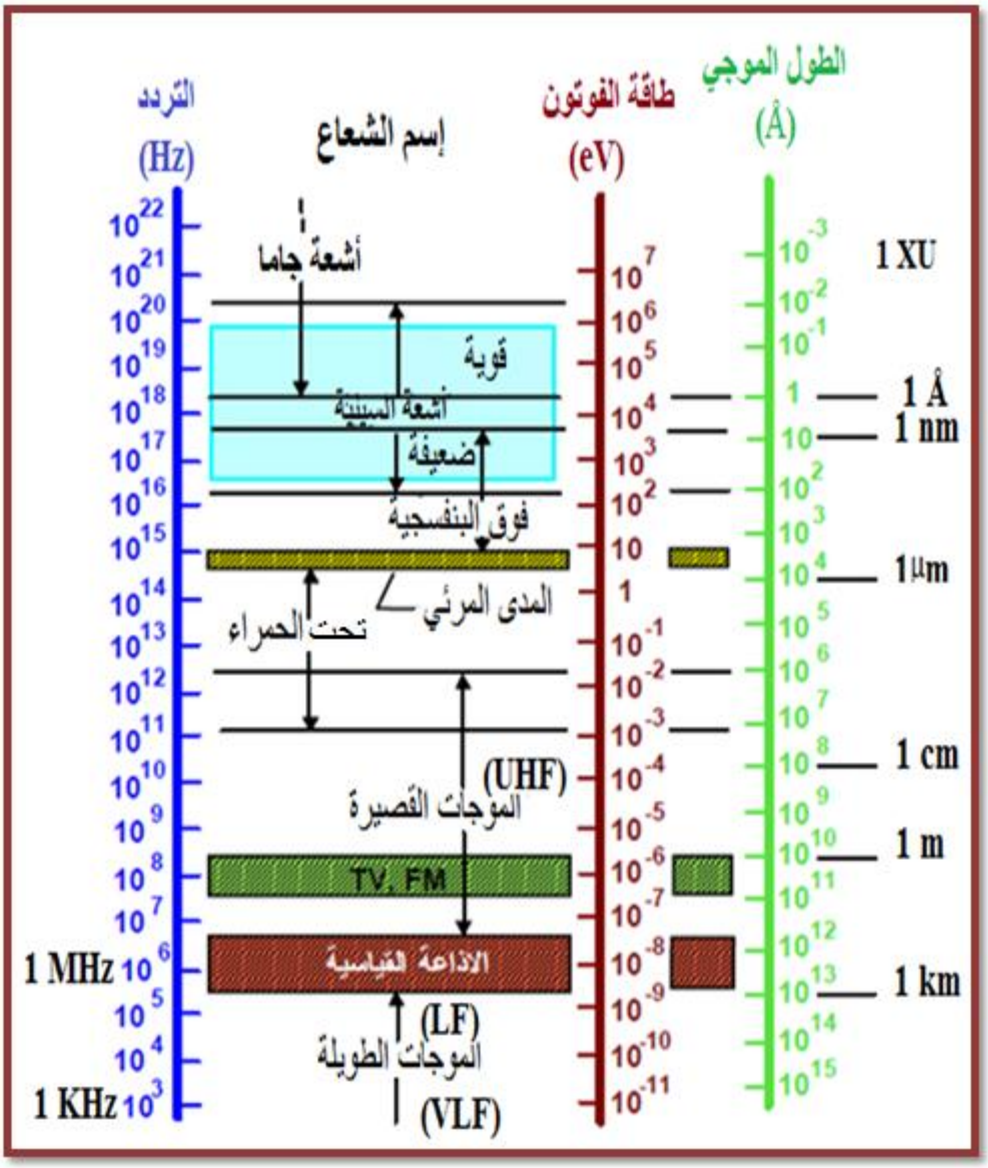
لقد سرعت هذه النتائج في تصميم أنبوب يبعث الأشعة السينية حيث إستطاع العالم كوليدج سنة 1913م تصنيع كاتود الأشعة السينية الذي يتكون من فتيل التنغستان له القدرة على بعث الإلكترونات عند التسخين، و في نفس العام تأكدت طبيعتها الموجية. و في عام 1917م تَّمكن الأمريكي بوتر و الألماني بُوكي من تصنيع الشبكة التي تقوم بإمتصاص الأشعة السينية المتشتتة من جسم ما. ثم في سنة 1920م تَّمكن وبورز

من شركة فيلبس الهولندية من تصميم الأنود الدوار بدلا من الأنود الثابت. أما في عام 1948م إستطاع كولتمان إنتاج مضخم الصورة [3، 5].

## II-3. الأشعة السينية:

### II-3-1. ما هية الأشعة السينية (Rayons-X)؟

إن الأشعة السينية هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية مثل الأشعة المرئية (VIS)، فوق البنفسجية (UV)، تحت الحمراء (IR)، الأمواج القصيرة و أمواج الراديو أو أشعة جاما. حيث يتم تقسيم و تسمية هذه الأمواج حسب الطول الموجي [6] كما هو موضح في الشكل التالي:




**الشكل(II-1):** طيف الموجات الكهرومغناطيسية [2].

من خلال الشكل السابق نلاحظ أن الأشعة السينية تقع بين أشعة جاما و الأشعة فوق البنفسجية، و بالتالي هي عبارة عن أشعة غير مرئية بالنسبة لنا مثلها مثل أشعة الراديو، الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية و لكن الفرق يكمن بين كل تلك الأشعة هي خواصها من ناحية طاقة الفوتون، و التردد و الطول الموجي لها. حيث تتميز أشعة X بترددها الكبير على عكس الطول الموجي (($\lambda$ (Å))، و هذا الأخير يتراوح بين 0.1 Å (و هو الحد الأدنى لأشعة جاما) و 100 Å (و هو الحد الأقصى للأشعة فوق البنفسجية)، و يناظر هذا المدى مجال طاقتها (100 KeV -0.1 KeV) فهذه الطاقة كافية لنقل الإلكترونات من الطبقات الداخلية للذرات بين المستويات [3].

تتميز الأشعة السينية بخاصية مزدوجة موجية و جُسيمية و يُمكن تشبيهها بالأخيرة حيث تنتشر بسرعة الضوء [3، 7] و تُعطى علاقتها بـ:

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

حيث:

h: ثابت بلانك ($h = 6.626\times10^{-34}$ j.s).
ν: تردد الموجة (Hz).
c: سرعة الضوء في الفراغ ($c = 3\times10^{8}$ m/s).
λ: الطول الموجي (m).

و من هذه العلاقة يمكن كتابة الطول الموجي للأشعة السينية بالعلاقة التالية:

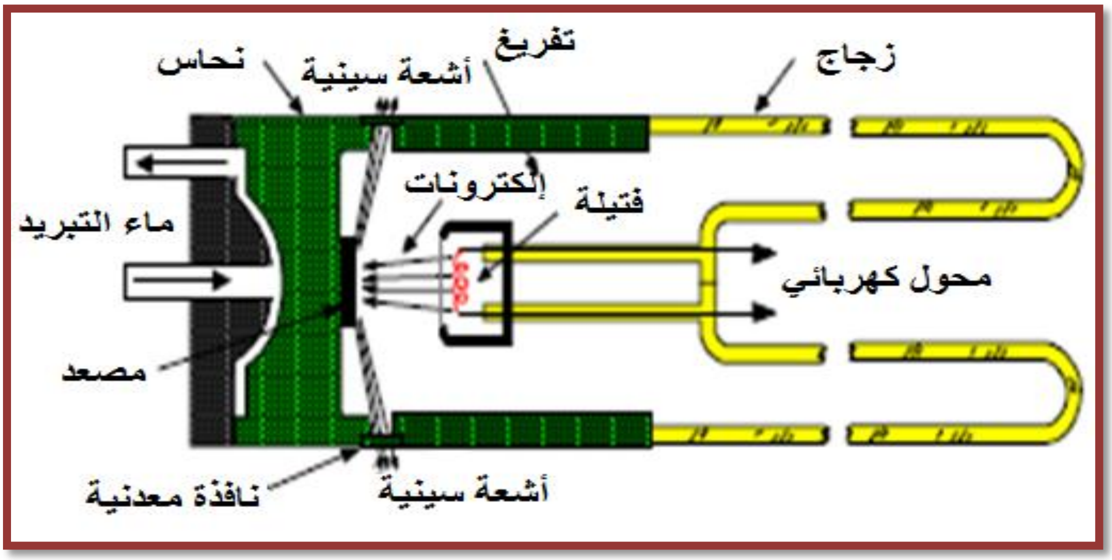
$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12.398}{E(\text{KeV})} \qquad (2\text{-II})$$

لكي تكون الأشعة مناسبة لدراسة التركيب البلوري للمادة في الحالة الصلبة يجب أن يكون الطول الموجي للأشعة مساويا تقريبا للمسافة بين الذرات. و حيث أن المسافة بين ذرات المادة الصلبة تكون في حدود $10^{-8}$(cm). فإن الأشعة التي بواسطتها يُمكن الحصول على معلومات مهمة عن التركيب البُنائى للمادة يجب أن يكون لها طول موجي بين 0.5 Å إلى 2.5 Å [2، 8].

## II-3-2. توليد و خصائص الأشعة السينية:

### II-3-2-1. مبدأ عمل جهاز الأشعة السينية:

تنتج الأشعة السينية في أنابيب عندما نقوم بقصف هدف معين بالإلكترونات ذات طاقة بين 10 KeV إلى 100 KeV كما هو الحال في أنبوبة كوليدج و هي عبارة عن أنبوبة زجاجية مفرغة من الهواء و تتكون من كاتود و آنود؛ حيث يتكون الكاتود (المهبط) من فتيلة تسخين من التنغستان مثل الموجودة في المصباح الكهربائي، عندما يمر التيار الكهربائي خلال الفتيلة ترتفع درجة حرارتها تدريجياً إلى أن تصل إلى درجة حرارة إنبعاث الإلكترونات من سطحها، أما الآنود (المصعد) هو عبارة عن قرص من مادة كالنحاس مثلا مشحون بشحنة موجبة تعمل على جذب الإلكترونات المحررة من الكاتود. بالإضافة إلى أنها تتكون من نافذة مصنوعة من البرليوم [2، 9].




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

يُطبق فرق جهد عالي بين الكاتود و الآنود يساعد على تسريع الإلكترونات لتنطلق بقوة في إتجاه الآنود. عندما تصطدم الإلكترونات بذرات مادة الآنود؛ فإن هذه الإلكترونات تعمل على الإصطدام بإلكترونات ذرات الآنود في المدارات الداخلية القريبة من نواة الذرة و التي تكون طاقة ربطها بالنواة كبيرة. يقوم إلكترون في المدار الأعلى بسد الفراغ الذي حدث مما يُحدث إنطلاق لفوتون يحمل فرق الطاقة بين المستويين، و لِأن الفرق في مستويي الطاقة كبير فإن الفوتون الناتج يكون فوتون الأشعة السينية [2].

و وجد أن جزء صغير ما يقارب 1% من الطاقة الحركية للإلكترونات يتحول إلى أشعة سينية أما 99% المتبقية فتتحول إلى طاقة حرارية، لذلك يُبرد الهدف بواسطة أنابيب دقيقة يمر من خلالها ماء التبريد [2، 9].

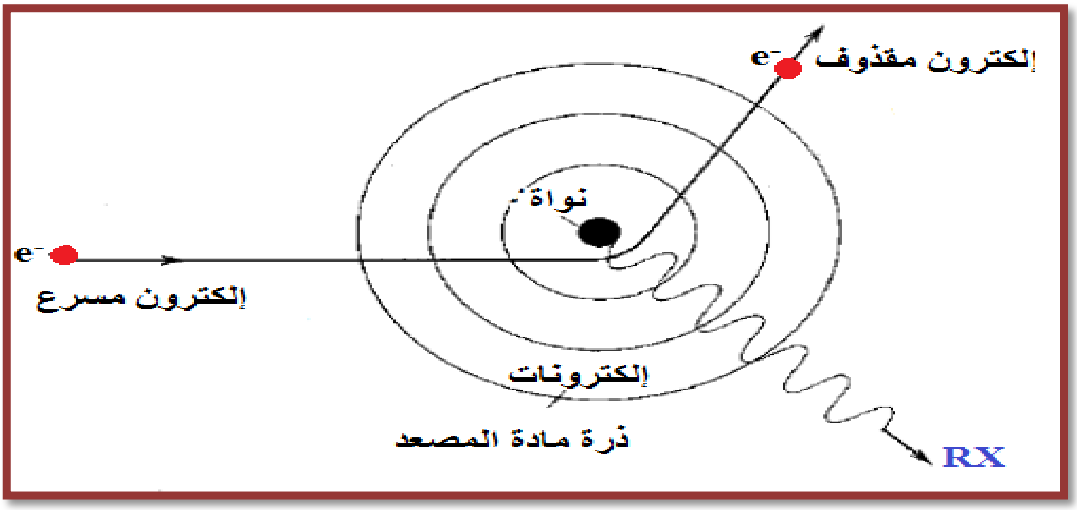
### II-3-2-2. خصائص طيف الأشعة السينية:

إن طيف الأشعة السينية يتكون من طيف مستمر يتراكب معه طيف مميز.

#### II-3-2-2-1. الطيف المستمر:

ينتج هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسية عن التباطؤ المفاجئ لحزمة الإلكترونات الساقطة على المصعد، حيث أنها تعاني من حدوث تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات المصعد (الهدف)، حيث يُطلق على هذا الإشعاع بالطيف المستمر أو بإشعاع الفرملة (Bremsstrahlung)، و يكون منشأها بفقدان الإلكترونات المسرعة طاقتها عند إصطدامها مع ذرات مادة الهدف الأمر الذي معه تثار الإلكترونات و تنتقل إلى مستويات طاقة أعلى. على الجانب الآخر، عند مرور الإلكترون بالقرب من نواة ذرة الهدف فإنه يعاني من تأثير الجذب الكولومي للنواة الأمر الذي يؤدي إلى تخفيض سرعته و فقد طاقة حركته بالتدريج و بشكل مستمر، حيث تنبعث هذه الطاقة المفقودة في شكل فوتونات أشعة سينية تحتوي على جميع الأطوال الموجية في مدى معين [2] (أنظر الشكل(II-3)).

أما الإنقطاع المفاجئ للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحول الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة [3].



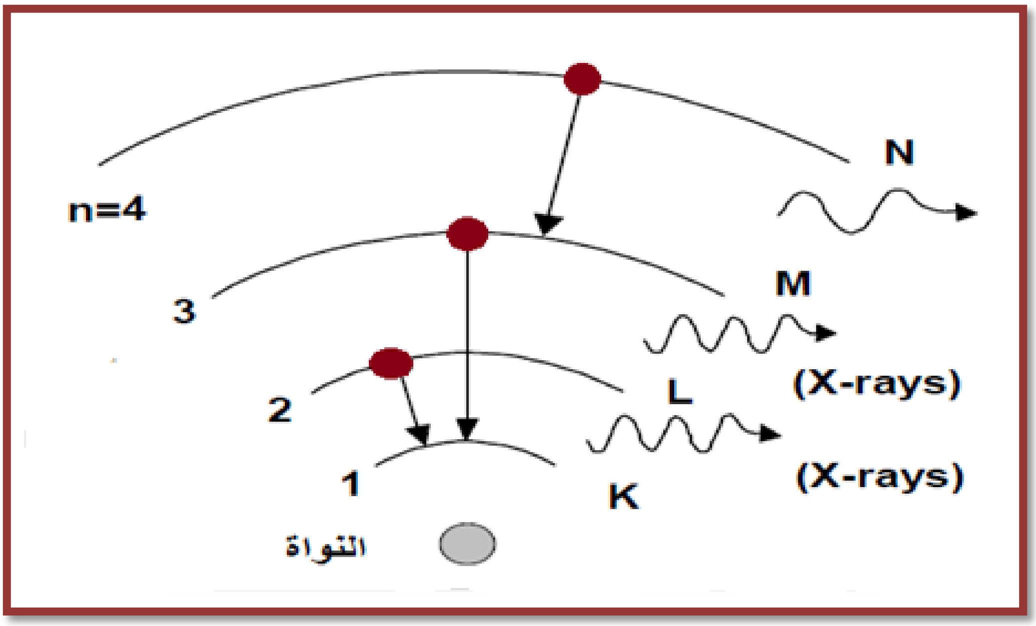

**الشكل(3-II):** رسم توضيحي لطيف مستمر [10].

حيث إن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري لمادة المصعد، لذا يستخدم عادة مصعد من العناصر التي يكون عددها الذري (Z) كبير و يطبق عليه جهد كهربائي مرتفع [11، 12].

### II-3-2-2-2. الطيف المميز:

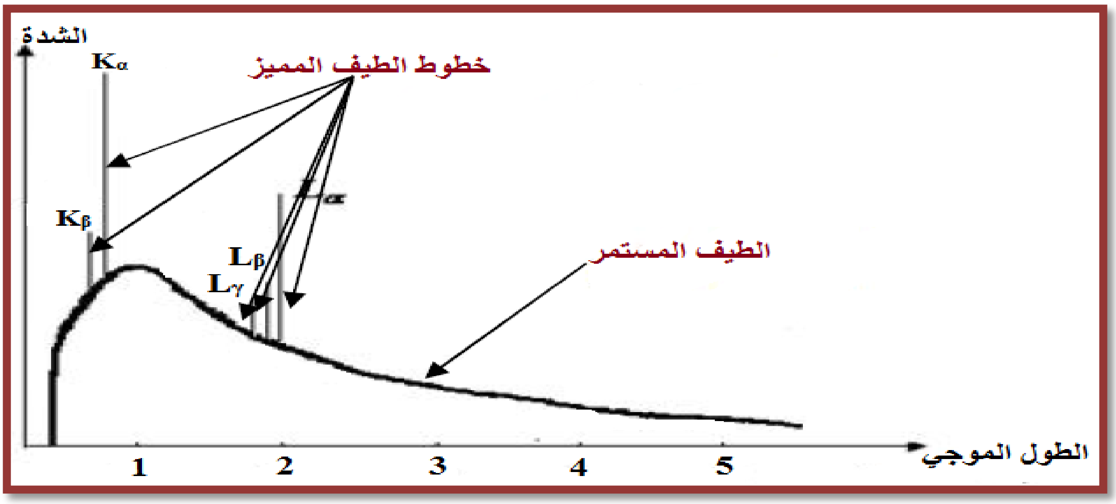
و يُطلق عليه أيضا الطيف الخطي و هو مميّز لمادة المصعد، فقد كان العالم كوسيل (W. Kossel) أول من إقترح تفسيرًا لمنشئه طبقا لنظرية بوهر للمستويات الإلكترونية عام 1920م. تنص هذه النظرية "أن الإلكترونات تترتب في المدارات (K، L، M، N طبقا للعدد الكمي الرئيسي (n= 1, 2, 3, 4...etc" [2].

و هو ناتج عن إنتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد، و يكون لفوتونات الإشعاع المستمر ما يكفي من الطاقة لجعل الإلكترونات التي تشغل مدارات داخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى. و يحدث بعد ذلك أن ترجع تلك الإلكترونات إلى الحالة المستقرة، و يصاحب ذلك إنبعاث ناتج من الإنتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة [3] كما هو موضح في الشكل التالي:




**الشكل(4-II):** أشعة سينية متولدة بواسطة إنتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية [2].

و الشكل التالي يوضح طيف الأشعة السينية المنتج:




**الشكل(II-5):** طيف الأشعة السينية [3].

إن الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة يَتغير بِتغير نوع مادة الهدف المستخدم في أنابيب توليد الأشعة السينية [6]، و الجدول التالي يعطي بعض الأطوال الموجية للخطوط المميزة.

**الجدول(II-1):** الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX [7].

| العنصر | $K_{\alpha1}$ (Å) | $K_{\alpha2}$ (Å) | $K_{\alpha}$(Å) | $K_{\beta1}$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 0.55941 | 0.56380 | 0.56084 | 0.49707 |
| Mo | 0.70930 | 0.71359 | 0.71073 | 0.63229 |
| Cu | 1.54056 | 1.54439 | 1.54184 | 1.39222 |
| Ni | 1.65791 | 1.66175 | 1.65919 | 1.540014 |
| Co | 1.78897 | 1.79285 | 1.79026 | 1.62079 |
| Fe | 1.93604 | 1.93998 | 1.93998 | 1.75661 |
| Cr | 2.28970 | 2.29361 | 2.29100 | 2.08487 |

## II-4. نظرية إنعراج الأشعة السينية:

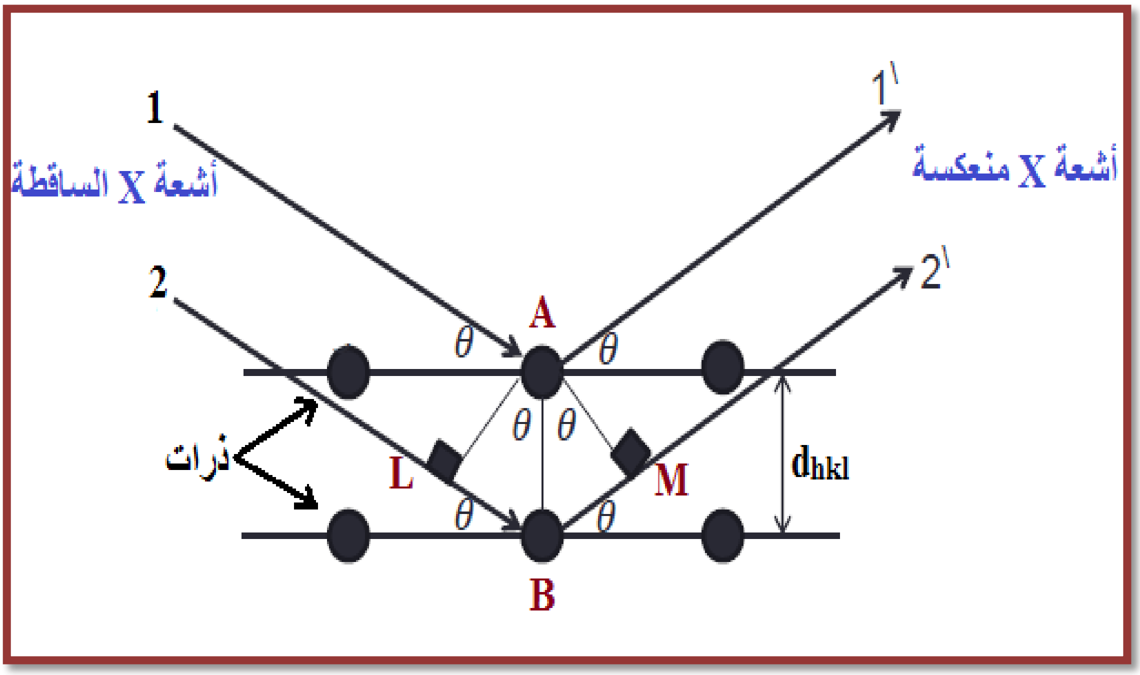
من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي و العين المجردة، و إذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية [13].

### II-4-1. مفهوم الإنعراج:

الإنعراج أو الحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، أبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الإنعراج و هي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية و تكون المسافات مقدارها d و هي 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، أو مرتين أو ثلاث مرات من الطول الموجي فإن التداخل يكون بناء و يعطي نقطة مضيئة، و إذا كان غير ذلك فالتداخل يكون هدام و يعطي نقطة مظلمة [14].

### II-4-2. قانون براغ:

إن إنعراج الأشعة السينية عبارة عن طريقة تسمح بتحديد بنية المادة المدروسة و طرق تبلورها، و يعتمد مبدؤها على علاقة براغ. فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بإنتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، و وجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء [12]. و يمكن إستنتاج قانون براغ من خلال الشكل التالي:




**الشكل(II-6):** إستنتاج قانون براغ [15].

حيث أن الفرق في المسير $\delta$ بين الشعاعين (1) و (2) بعد إنعكاسهما عن المستويين المتوازيين و المسافة الفاصلة بينهما هي $d_{hkl}$ يتم تعيينه بالعلاقة:

$$\delta = LB + BM \qquad (5\text{-}II)$$

$$\delta = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (6\text{-}II)$$

و شرط الحصول على تـداخل بناء هو:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (7\text{-}II)$$

حيث:

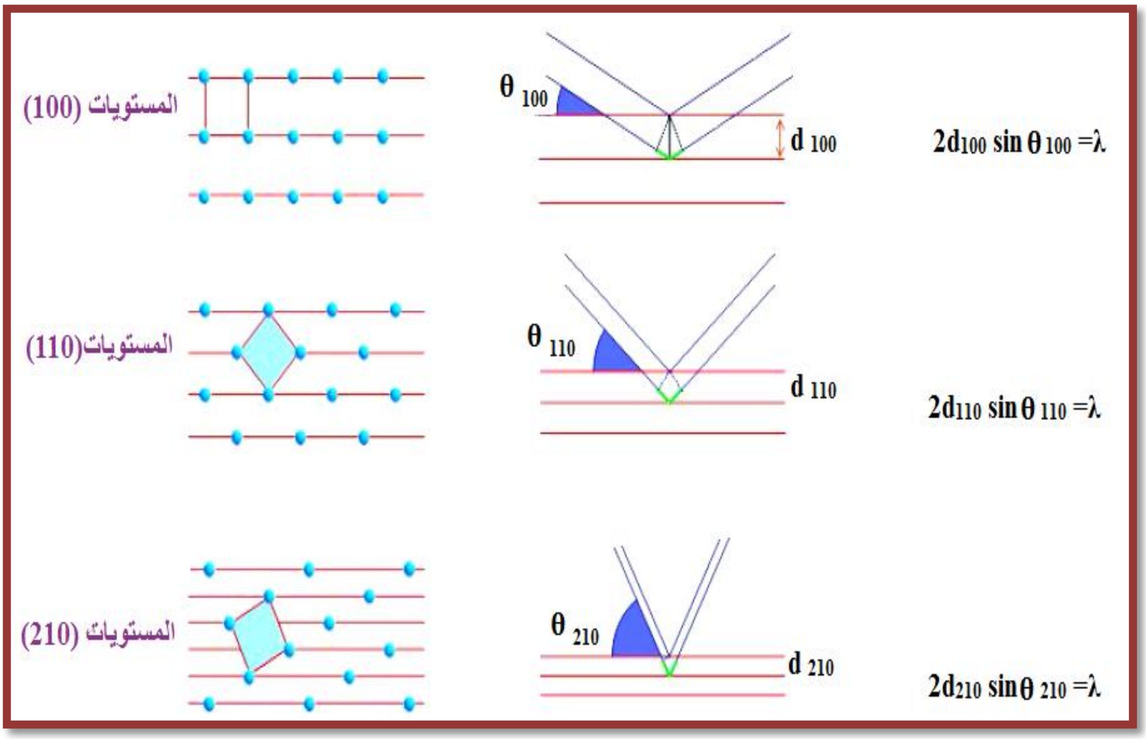
n: عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس.

$\theta$: زاوية سقوط الأشعة.

$\lambda$: طول الموجي (m).

و النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ شرطا أساسيا لحدوث إنعكاسات براغ و هذا يوضح عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري [16، 17].

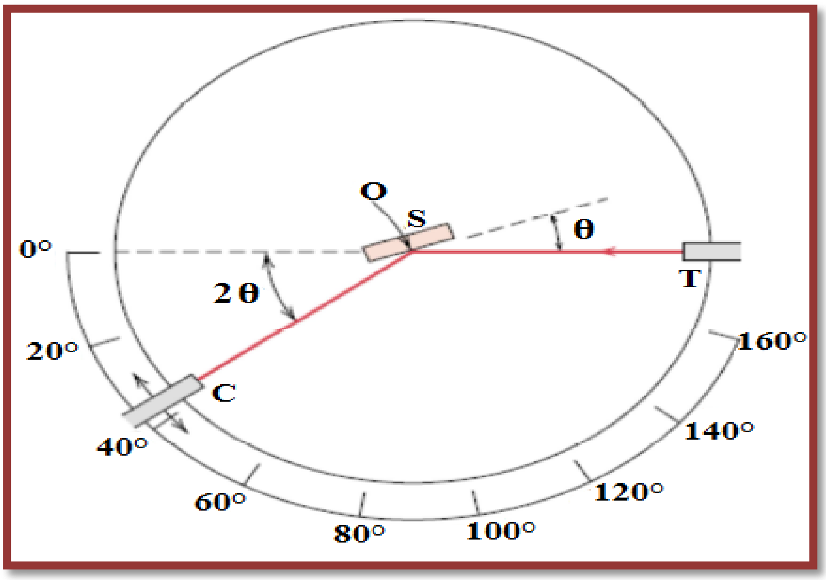
من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية $d_{hkl}$ لكل مستوي و بالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a، b، c)، و من ثم تحديد الزمر الفضائية. حيث أنه كلما قمنا بتَغيير إتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تَّمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية $d_{hkl}$ كما هو موضح في الشكل التالي:




**الشكل(7-II):** شكل يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة و المسافات الشبكية $d_{hkl}$ المحسوبة [17].

### II-4-3. جهاز الإنعراج:

يعتبر جهاز إنعراج مصدر لإنتاج الأشعة X حيث يتكون بصفة عامة من عدة أجزاء؛ جهاز للحصول على إشعاع أولي، حامل للعينة، وحدة للكشف و إجراء عملية العد لقياس شدة الأشعة المنعكسة من العينة. و من الضروري وجود وحدة لقياس الزوايا (المنقل أو غونيومتر goniométer) و ذلك لقياس تموضع الشعاع الساقط على العينة و إتجاه أشعة الإنعراج. و يكون الجهاز مزود بمكشاف للأشعة يلتقط الأشعة المنعكسة [18].




**الشكل(II-8):** رسم تمثيلي لجهاز الإنعراج ( T مصدر الأشعة X، S العينة، C الكاشف، O المحور الذي تدور حوله العينة و الكاشف) [18].

## II-5. الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية:

من المعروف أنه توجد طرق عديدة لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة بيضاء أو أشعة وحيدة الطول الموجي، و تعتمد الطرق التجريبية المختلفة على تطبيق قانون براغ حيث يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم $\lambda$ و $\theta$ [12، 19].

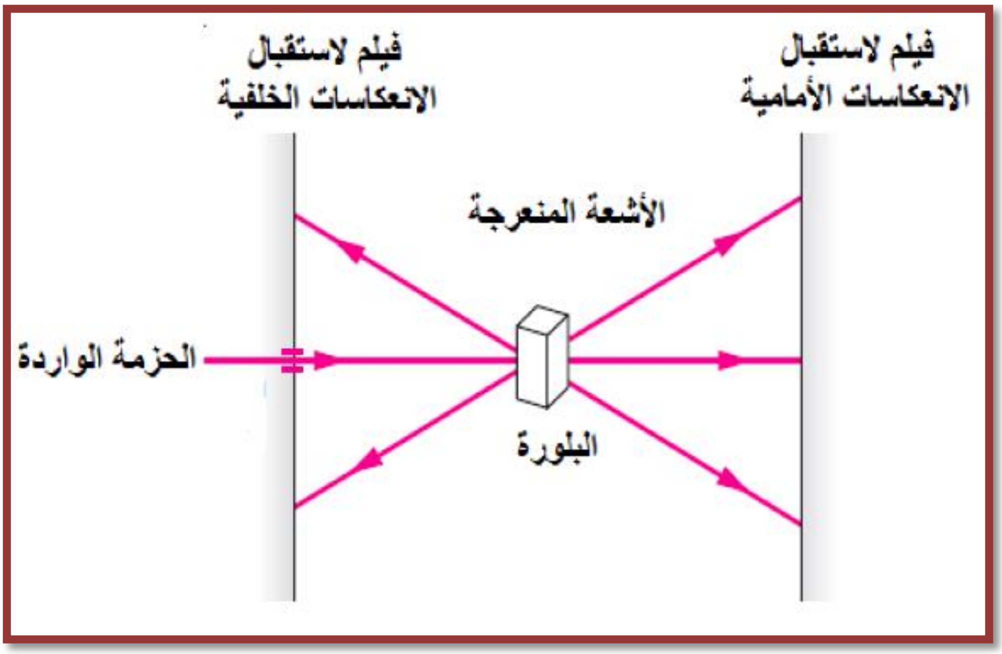
### II-5-1. الإنعراج من البلورات الأحادية:

- ❖ يقصد بالبلورة الأحادية هي البلورة التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي إنقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية) [6].
- ❖ إن إنعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو إحدى الطرق العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري و الجزيئي، و تشمل عددا من التقنيات بإستخدام دوران البلورة و تسجيل شكل الإنعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناقل غونيومترية بها عدادات لقياس شدة الأشعة و تجميع البيانات [18].

و هناك طريقتان هما:

**II-5-1-1.1. طريقة فون لاوي:**

تُستخدم في هذه الطريقة بلورات أحادية و تكون الأشعة المستخدمة هي أشعة ذات مجال مستمر تتراوح بين Å [0.2- 2] و يكون إتجاه و مكان البلورة ثابت. و تُستعمل طريقة لاوي في تحديد تناظر و إتجاه البلورات الأحادية معروفة التركيب البلوري و التَعرف على مستويات أو إتجاهات بلورية معينة، كما تُستخدم أحيانا في تحديد التشوهات و العيوب التي تنشأ عند المعالجة الحرارية أو الميكانيكية للبلورات.




**الشكل(II-9):** رسم توضيحي لطريقة أخذ الصور في طريقة لاوي [20].

يوضح الشكل (II-9) تركيب آلة تصوير لاوي، و تُبنى فكرة عمل هذه الطريقة على سقوط حزمة من الأشعة السينية البيضاء (متعددة الطول الموجي) على مجموعة من الثقوب-المجمع- تقع على خط مستقيم فتخرج منها على هيئة حزمة ضيقة، كما تنعكس هذه الحزمة على بلورة أحادية قد لا تزيد أبعادها على مليمتر واحد. و توجد طريقتان لتصوير الإنعراج بهذه الطريقة تعتمد على وضع المصدر بالنسبة للبلورة و الفيلم و في كلتا الطريقتين يكون الفيلم مستويا و يوضع عموديا على الشعاع الساقط، و هما كالتالي:

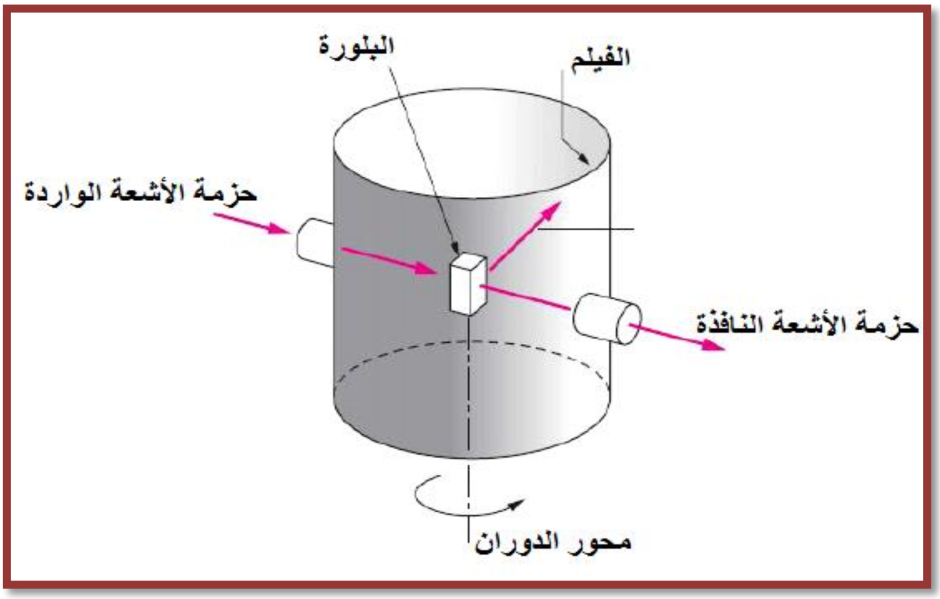
- ❖ في الطريقة النافذة يوضع الفيلم خلف البلورة حتى يمكن تسجيل الأشعة المنعكسة في الإتجاه الأمامي، و تسمى هذه الطريقة بالطريقة النافذة لأن الأشعة تنفذ نسبيا خلال البلورة.
- ❖ أما في طريقة الإنعكاس الخلفي فيوضع الفيلم بين البلورة و مصدر الأشعة حيث يمر الشعاع الساقط خلال ثقب في الفيلم حيث تسجل الإنعكاسات التي تحدث في الإتجاه الخلفي [3].

و تتكون عندئذ الصورة الناتجة عن الإنعراج على هيئة مجموعة نقط. و بما أن المستويات العارجة بالبلورة تنتقي الطول الموجي الذي يحقق قانون براغ فإن صور لاوي يجب أن توضح تماثل البلورة بالنسبة للأشعة الساقطة عليها [21].

### II-5-1-2. طريقة البلورة الدوارة:

في هذه الطريقة تسقط حزمة من الأشعة السينية أحادية اللون على بلورة تدور حول محورها داخل فيلم إسطواني، فيكون هناك تغير مستمر لزاوية السقوط θ على المستويات البلورية المختلفة في مسافاتها البينية و تظهر إنعكاسات براغ على فيلم حساس في طبقات أفقية و من خلالها تحسب ثوابت الشبكة. مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الإنعراج θ التي تحقق قانون براغ [22].

يوضح الشكل (II-10) آلة تصوير بسيطة لبلورة الدوارة في هذه الطريقة تعلق البلورة و أحد محاورها عموديا على الأشعة السينية التي تكون وحيدة الطول الموجي و يحيط بالبلورة فيلم على هيئة إسطوانة، و أبعاد البلورات تقل عادة عن مليمتر واحد، فعندما تسقط حزمة ضيقة من الأشعة السينية أحادية الموجة على البلورة أثناء دورانها حول محور ثابت فيها يحدث الإنعراج من المستويات التي لها المسافة d عندما تحقق زاوية السقوط θ قانون براغ، حيث تظهر الإنعكاسات في طبقات أفقية، فمثلا الإنعراج الناشئ من جميع المستويات التي توازي محور الدوران يقع في مستوي أفقي، و يقع الإنعراج الناشئ من المستويات المائلة على المحور في طبقات تقع أعلى و أسفل المستوي الأفقي [21].




**الشكل(II-10):** آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة [20].

## II-5-2. الإنعراج من المســاحيق:

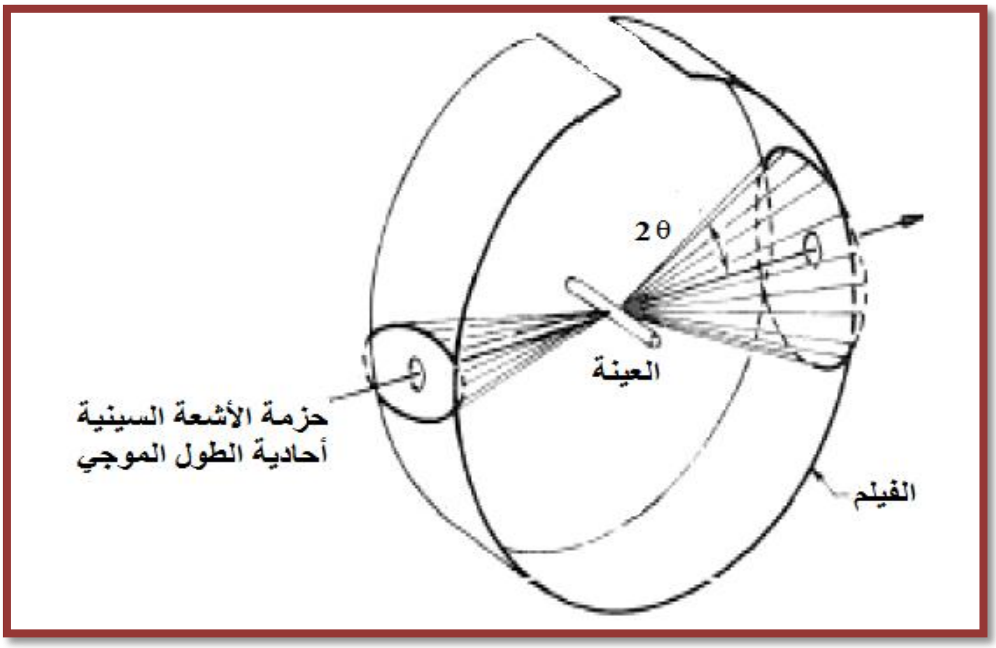
- ❖ يُعرف المسحوق في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، هذه البلورات الصغيرة جدًا في الحجم تُكوّن حبيبات المسحوق التي تُعرف بـ (Les grains) و تكون موزعة بشكل عشوائي، و بالتالي فهي تَحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [3].
- ❖ إن بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية و إن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكوّن حبيبات المسحوق و نتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن حتى نُكون منها عينة لتصوير

الإنعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الإنعراج الأولى تعرف بآلية ديباي- شرر أما الثانية جهاز الإنعراج الآلي من المساحيق و لكن المبدأ واحد في كِليهما [3، 23].

- ❖ بالنسبة لهذا النوع من الإنعراج يمكن إعتباره الأسلوب الأكثر شيوعا عندما يتم طحن المواد إلى مسحوق ناعم (الحبيبات من رتبة 0.01 mm)، و هو أمر ممكن تقريبا.

### II-5-2-1. طريقة ديباي- شيرر:

سُميت هذه الطريقة نسبة إلى العالمين ديباي و شيرر و هما أول من صنعا آلة تصوير للإنعراج. يعتمد أسلوب العمل في هذه الطريقة على إستخدام ضوء أحادي اللون و زاوية سقوط متغيرة [2].

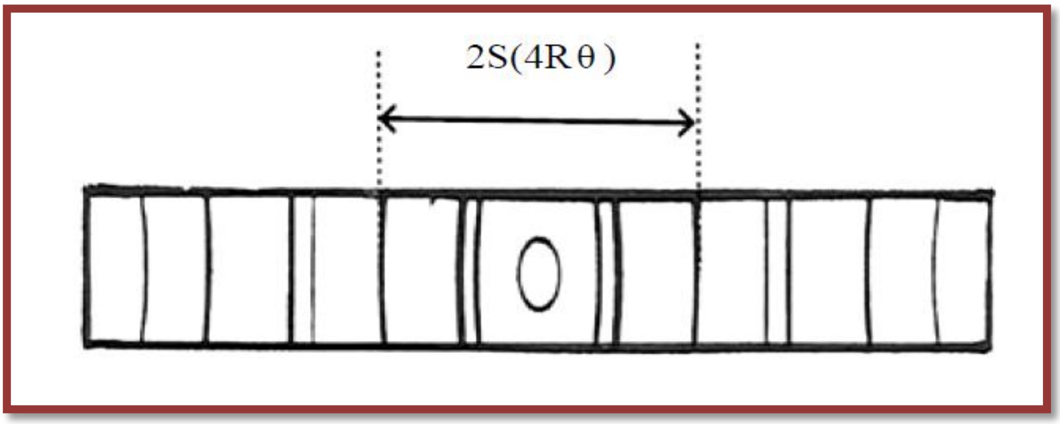



**الشكل(II-11):** آلية ديباي- شيرر [24].

يوضح الشكل (II-11) آلية ديباي- شيرر حيث يتم في هذه الآلية تسجيل طيف الإنعراج على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تسمى بغرفة ديباي- شيرر، حيث توضع العينة في طريق حزمة من الأشعة السينية وحيدة الطول الموجي، و بما أن العينة تحوي العديد من البلورات الصغيرة الموزعة عشوائيًا فإن بعض الأوضاع تسمح لمجموعة من المستويات (hkl) بأن تحقق زاوية براغ مع الشعاع الساقط فتكوّن هذه المستويات شكل مخروط من الأشعة المنعكسة و كل مخروط يقطع شريحة الفيلم في خطوط.

أما عند بسط الشريحة يكون شكل الإنعراج عبارة عن حلقات كما هو موضح في الشكل (II-12). و تتكون كل حلقة على الفيلم الحساس من عدد كبير من النقط الصغيرة و كل نقطة صادرة من بلورة منفردة، لكن النقط تقع متقاربة من بعضها البعض حتى أنها تبدو كخط متصل. و من قياس موقع أي خط على الفيلم يمكن تعيين قيمة $\theta$ و بمعرفة قيمة طول موجة الأشعة $\lambda$ يمكن حساب المسافة البينية لهذه المستويات التي صنعت خط. فإذا كانت المسافة بين خطيين متماثلين على الفيلم هي 2S، و نصف قطر الفيلم R فإن [3، 16، 23]:

$$2\theta = S/R \qquad (8\text{-II})$$

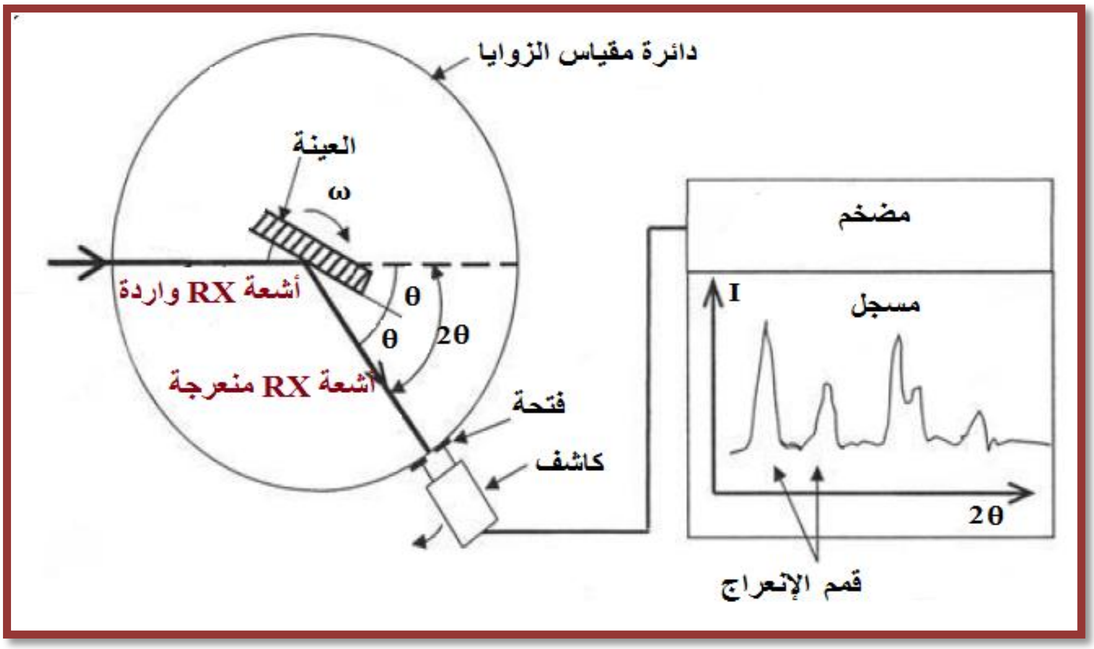



**الشكل(II-12):** شكل الحلقات المتحصل عليها بعد الإنعراج في طريقة ديباي - شيرر [25].

### II-5-2-2. جهاز الإنعراج الآلي:

في هذا الجهاز تقاس شدة الإنعكاسات بطريقة مباشرة إما بواسطة التأين الذي تُحدثه الأشعة في غاز أو الوميض الذي تحدثه في مواد صلبة.

و قد صُمِّم هذا الجهاز أساسا ليعمل وفقا لطريقة ديباي- شيرر بإستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، حيث يتألف الجهاز من أنبوبة توليد الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، كذلك حامل العينة الذي يكون على شكل شريحة مستوية يمكنها أن تدور، بالإضافة إلى كاشف الأشعة X و مقياس مدرج لتحديد الزوايا كما هو موضح في الشكل (II-13).




**الشكل(II-13):** التركيب التجريبي لجهاز الإنعراج الآلي [26].

فعند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكوِّن أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بإلتقاطها، بحيث يكون دوران العداد مصحوبا آليا بدوران العينة بزواية θ و هذا يَضمُن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية و الإنعكاس

منها متساويتين دائما، و هو النظام الضروري للإحتفاظ بشرط التركيز، و ذلك حتى يتسنى قياس شدة الإنعكاسات الضعيفة [3].

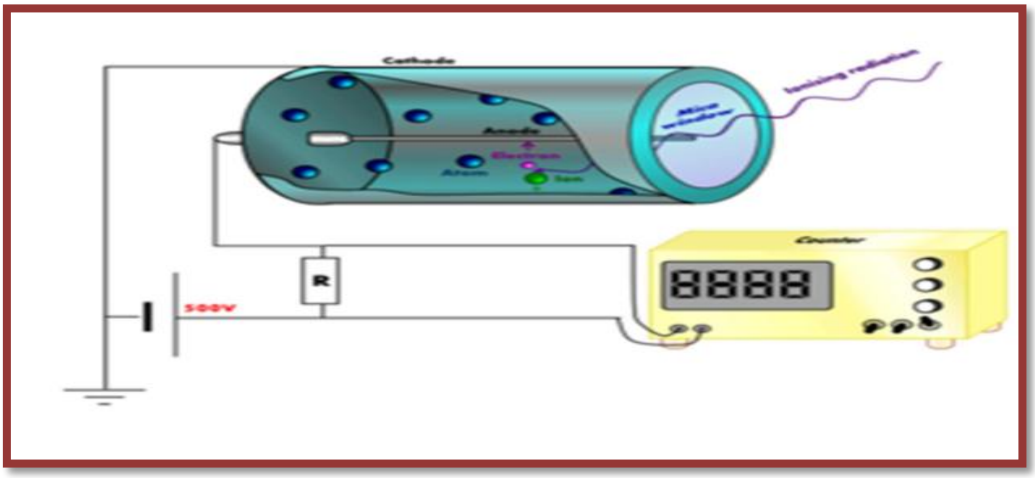
و تعتبر هذه الآلية دقيقة في معلوماتها حيث يكون التسجيل فيها بإستعمال عداد يعمل بصفة أوتوماتيكية، فعندما يُوَصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة لكمية الإشعاع I بدلالة 2θ، إذ أن هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الإنعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين I، $2\theta_{hkl}$ أو $d_{hkl}$. و منه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات ($d_{hkl}$ , I) أو ($2\theta_{hkl}$ , I) إنطلاقا من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، هذه القوائم تم إعدادها مسبقا و وضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف بـ A.S.T.M (و هو إختصار لـ American Society for Testing Materials و معناها الجمعية الأمريكية لإختيار المواد) (أنظر للملحق B). و يمكن من خلالها تعيين وسائط الخلية البلورية، الطور و بالتالي تحديد ماهية المادة [27، 28].

**II-5-2-3. العدادات في كشف الأشعة السينية:**

تنقسم العدادات المستعملة في كشف الأشعة السينية إلى عدة أنواع يمكن أن نذكر منها:

**II-5-2-3-1. عداد جيجر- مولر Geiger-Müller Counter:**

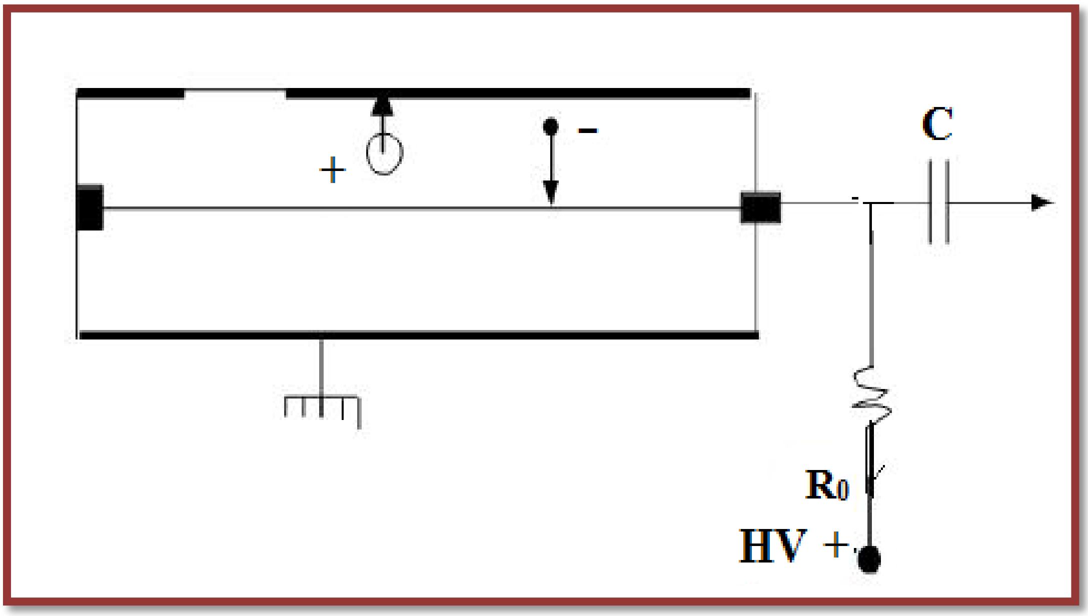
هو شبيه بالعداد التناسبي إلا أن الجهد بين قطبي العداد يكون أعلى من منطقة التناسب. و في هذه الحالة يصبح المجال الكهربائي قويًا جدًا حول السلك الداخلي فتسبب الأيونات الأولية تضاعف متتالي في جميع أنحاء العداد حتى الوصول إلى حالة التفريغ الكهربائي مسببا تيار كهربائي بغض النظر عن الأيونات الأولية. أما جهد النبضة فلا يتوقف على طاقة الإشعاع المسبب لها كما هو الحال بالنسبة للعدادات الغازية الأخرى، و لهذا لا يستخدم عداد جيجر و مولر لتحديد طاقة الإشعاع و إنما يستخدم فقط لتسجيل عدد جسيمات الإشعاع المتفاعلة مع الغاز. كما ان عملية التفريغ التي تحصل داخل العداد إثر إنتاج الأيونات الأولية تكاد تكون متواصلة لأن الأيونات الموجبة تولد أيضا إلكترونات جديدة عند تصادمها مع الكاتود. و هكذا تستمر عملية التفريغ حتى بدون تفاعل جديد للإشعاع مع الغاز، و لذلك يجب إيقاف التفريغ كل مرة ليصبح العداد جاهزا لإستقبال أيونات التفاعل الجديدة [29].




**الشكل(II-14):** مبدأ عمل عداد جيجر- مولر [30].

### II-5-2-3-2. العداد التناسبي Proportional Counter:

يتكون هذا النوع من العدادات من أسطوانة ناقلة تحوي غاز، و مبدأ عمله هو نفس مبدأ عمل عداد جيجر و لكن فرق الجهد المطبق في هذه الحالة يكون ضعيفا V(1000- 4000). إن الإلكترون المحرر من ذرة الغاز المتأين لا يملك ما يكفي من الطاقة لتأيين ذرة من ذرات المادة المكونة للقطب الموجب (المهبط). بل نقوم ببساطة بقياس الشحنة الكهربائية المسجلة من طرف المهبط و التي هي متناسبة مع عدد فوتونات الأشعة X [25].

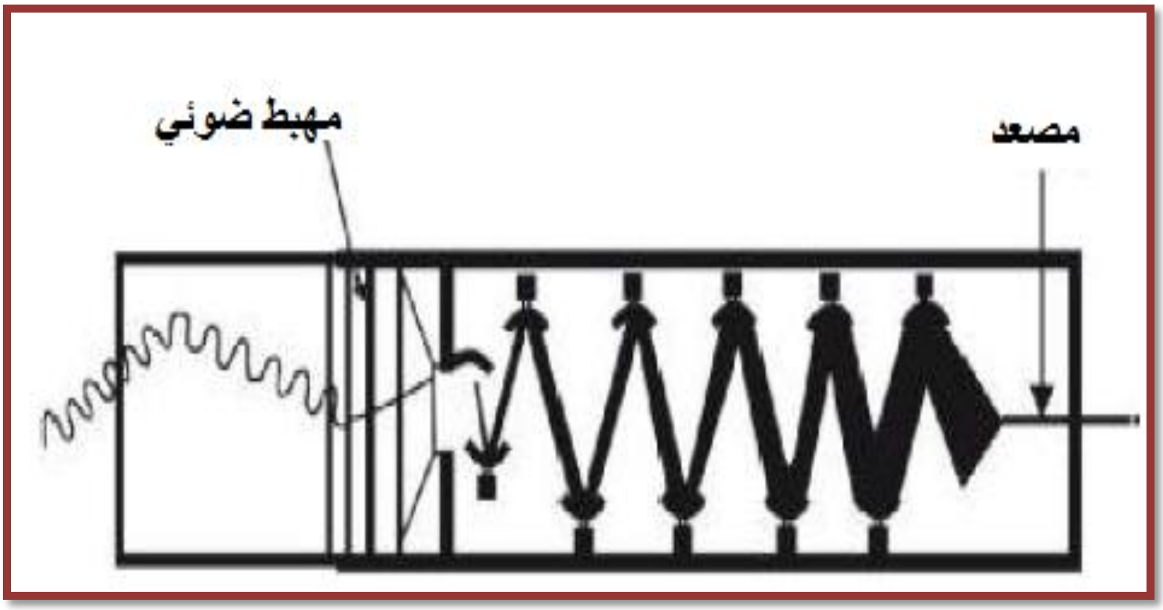



**الشكل(II-15):** رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل العداد التناسبي [31].

### II-5-2-3-3. العداد الوميضي Scintillation Counter:

في هذا النوع من العدادات يتضمن مادة تسمى وماض كبلورة يودات الصوديوم NaI و التي يتم جمع الفوتونات X عليها. و تثار إلكترونات المادة تحت تأثير هذه الفوتونات و عند رجوعها للحالة الأساسية تقوم بعملية إنبعاث لإشعاع تفلور في المجال المرئي، و الذي يقاس بواسطة خلية كهروضوئية حيث يتم تضخيم الإشارة المتحصل عليها.

عمليا، من أجل القياسات الكمية نستخدم العدادات التناسبية أو الوميضية، و يستخدم عداد جيجر أساسا للكشف عن الإشعاع [25].




**الشكل(II-16):** شكل توضيحي لعمل العداد الوميضي [31].

و من أجل التحليل النوعي للعناصر الكيميائية للعينة المدروسة نستعمل تقنية تشتت الطاقة بالأشعة السينية.

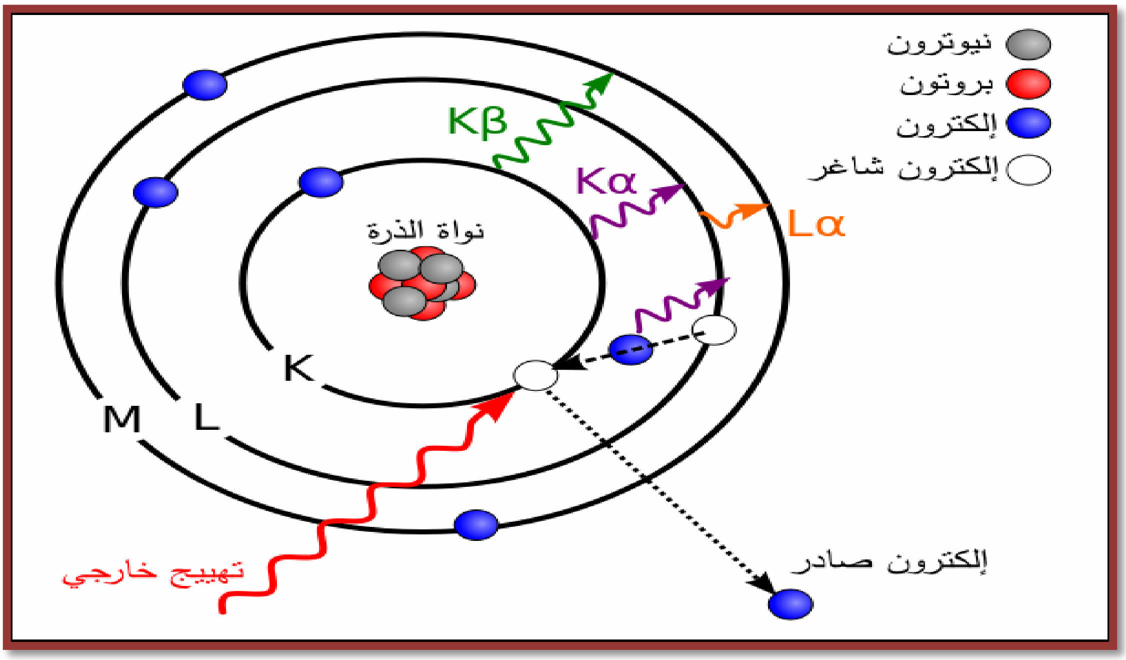
## II-6. ماذا نَعرف عن مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)؟

يطلق عليه أحيانا بتحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDXA)، و تُعتبر مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية إحدى أنواع مطيافية الأشعة السينية و يرمز لها بـ EDS أو EDX و هذا إختصارا لـ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy و هي تقنيّة تحليليّة كيميائية تستخدم من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات، و كذلك تسمح بتحديد تراكيز و تركيبة العناصر الموجودة في العينة و ذلك بالكشف عن الأشعة السينية المميزة المنبعثة من العينة بعد إثارتها بحزمة إلكترونية ذات طاقة عالية، و تستخدم تقنية MEB-EDX لفحص الورق و علامات قلم الرصاص على سبيل المثال [32-34].

## II-7. مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS):

إن مبدأ عمل جهاز الـ EDS عموما لديه نفس مبدأ عمل جهاز MET و SEM (MEB). يَعتمد مبدأ عمل هذه التقنيّة على تكوين الأشعّة السينيّة المميزة، و التي تَنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادّة العيّنة، بالتالي يمكن معرفة تركيبة العناصر الموجودة في العينة، بتعبير آخر بما أن لكلّ عنصر بنيته الذرّيّة المميّزة، بالتالي فإنّ له مجموعة قمم مميّزة في طيف الأشعّة السينيّة [35]. للحصول على الأشعّة السينيّة المميّزة للمادّة ينبغي تهييج الذرّات أولا، يحدث ذلك بقذف المادة بحزمة من الإلكترونات في المجهر الإلكتروني الماسح أو بحزمة من الأشعّة السينيّة كما في تألق الأشعة السينية. نتيجة لذلك يصدر إلكترون من المدارات الذرّيّة الداخليّة، و تَحدث عمليّة تهييج و حالة عدم إستقرار نتيجة حدوث فراغ إلكتروني، و التي تُملأ من المدارات الذرّيّة الأعلى. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات الذرّيّة الأعلى إلى مدارات ذرية أَخفض، فإنّها تصدر بذلك أشعّة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المستويات الذرّيّة، هذا الفرق في الطاقة هو مميّز لكل عنصر كيميائي.

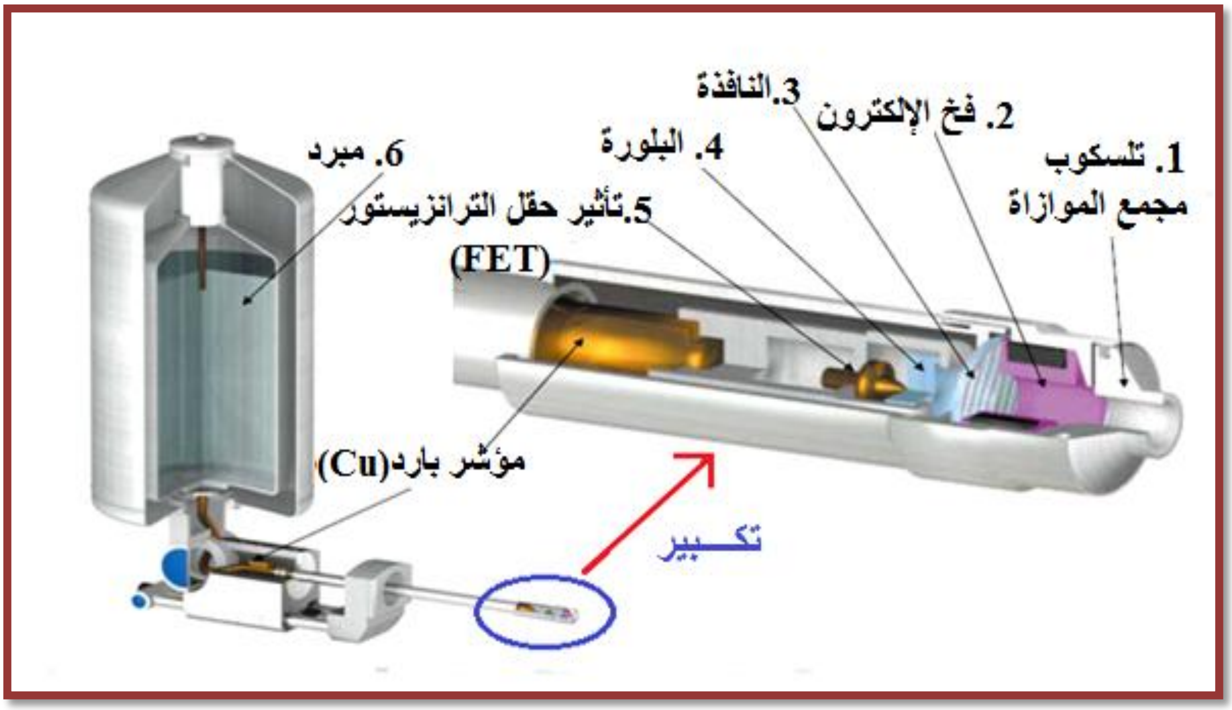
لكل عنصر هناك عدد من الإنتقالات المسموحة بين المدارات الذرّيّة، و ذلك حسب المدار الذرّي للإلكترون الذي سَبَّبَ الفراغ و للإلكترون الذي سدّ ذلك الفراغ الإلكتروني. هذه الإنتقالات و التي توصف بأنّها إنتقالات كَمِّية و يرمز لها بالرمز $K_\alpha$، $K_\beta$، $L_\alpha$ ...إلخ.




**الشكل(II-17):** نموذج ذري لتوضيح تَكون الأشعة السينية المتشتت للطاقة [36].

### II-7-1. المكونات الأساسية لمطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS):

من خلال الشكل (II-18) سنتعرف على المكونات الأساسية للمطياف و وظائفه [36، 37].




**الشكل(II-18):** صورة توضح جهاز EDS و مكوناته الأساسية [36].

- **تلسكوب مجمع الموازاة:**

يوفر تليسكوب الموازاة فتحة الحد و التي من خلالها تمر الأشعة X للوصول إلى الكاشف.

- **فخ الإلكترون:**

إن الإلكترونات التي تخترق الكاشف سببها تؤدي إلى ظهور خلفية و كذا إلى زيادة سلسلة القياسات. و يُعرف فخ الإلكترون على أنه زوج من مغناطيس دائم يملك القوة لتحويل أي إلكترون مار.

- **النافذة:**

توفر النافذة حاجزًا للحفاظ على الفراغ داخل الجهاز، في حين أن لديه شفافية لتمرير طاقة الأشعة X المنخفضة. و تكون النوافذ مصنوعة من البوليمر أو البرليوم (Be).

- **البلورة:**

تُصنع البلورة من أشباه النواقل، و من خلال عملية التأين يتم تحويل الأشعة السينية من طاقة معينة إلى شحنة كهربائية موافقة، و تُستخدم مادتين للكشف على البلورة و هما الأكثر شيوعا:

❖الكاشف **SiLi:** و هو أول مادة أُستخدمت في كاشف مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) و يبقى لحد الآن الأكثر شيوعًا في إختياره.

❖الكاشف HpGe (Germanium de Haute pureté): و نقصد به جرمانيوم عالي النقاوة و هو أيضا يستخدم في كاشف مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، و يُعتبر مادة مميزة و يعطي قياس طاقة الأشعة السينية العالية.

- **تأثير حقل الترانزيستور(TEC):**

و هذا إختصار لـ Le Transistor à Effet de Champ و نقصد به تأثير حقل الترانزيستور و هو يوضع مباشرةً خلف كاشف البلورة، و أيضا يُعتبر المرحلة الأولى في عملية التضخيم و يقيس الشحنة المحررة في البلورة بواسطة إثارة الأشعة السينية و يتم تحويلها للحصول على الجهد.

- **المبرد:**

إن إشارات الشحن التي يولدها جهاز الكشف تكون صغيرة و يمكن فصلها فقط عن الضوضاء الإلكترونية لجهاز الكشف إذا أمكن خفض الضوضاء عن طريق تبريد البلورة و تأثير حقل الترانزستور.

## II-7-2. كاشف جهازالـ EDS:

### II-7-2-1. كيف يعمل كاشف جهاز الـ EDS؟

يحول كاشف EDS طاقة كل طول موجي من الأشعة السينية إلى إشارة جهد من مقدار تناسبي، و يتحقق هذا من خلال ثلاث مراحل و هي [33، 36، 38]:

**أولا:** يتم تحويل الأشعة السينية إلى شحنة بواسطة التأين الذري في أشباه النواقل للبلورة.

**ثانيا:** هذه الشحنة سيتم تحويلها إلى إشارة جهد بواسطة تأثير حقل الترانيستور (TEC) قبل تضخيمها.

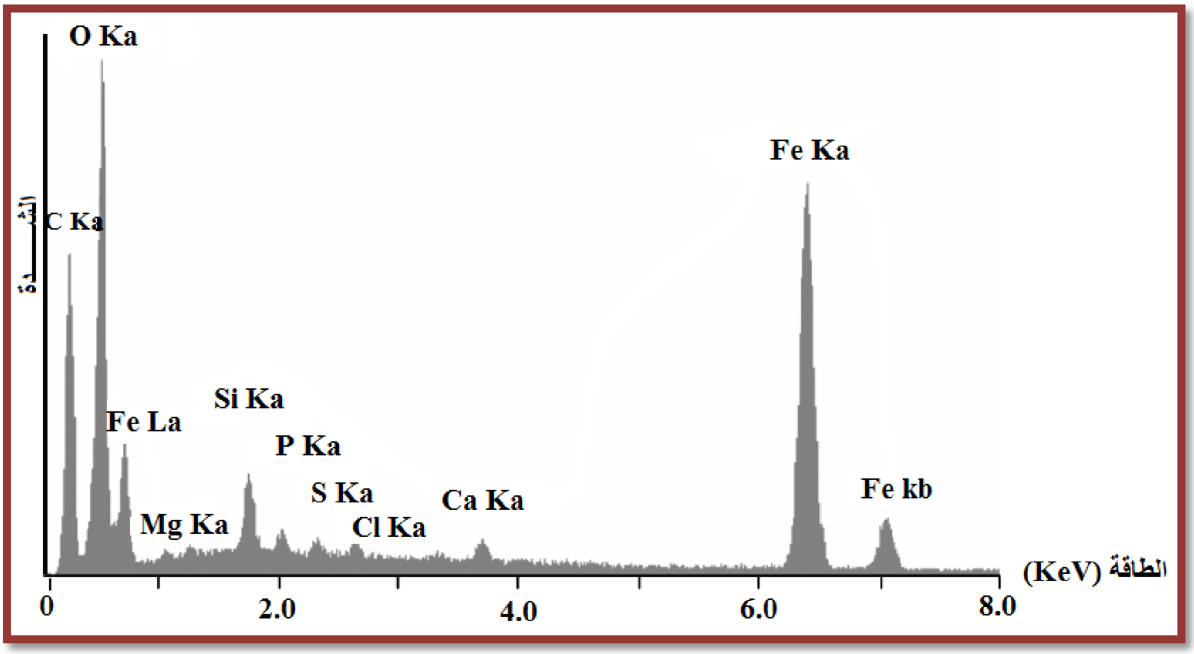
**ثالثا:** إدخال إشارة الجهد إلى معالج النبض (الذبذبة) لقياسها.

### II-7-2-2. كيف تُحول البلورة طاقة الأشعة السينية إلى شحنة؟

عندما يحدث تصادم الأشعة السينية مع الكاشف المصنوع من البلورة في هذه الحالة تُمتص الطاقة بواسطة سلسلة من التأينات داخل أشباه النواقل و ينتج زوج إلكترون- ثقب، عندما يَنقل الإلكترون الحُرّ الحركة إلى عصابة النقل في أشباه النواقل فإنه يترك وراءه فجوة التي تتصرف كشحنة حُرَّة موجبة داخل البلورة. عند إزالة إلكترون و فجوة من هذه الإلكترونات الموجبة ينتج إشارة جهد من حجم النسبي [37، 38].

## II-8. نموذج مطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية:

يُعطي مطياف EDS نسبة الأوكسجين مع إرتياب كبير، و الشكل (II-19) يوضح ذلك. و توجد أجهزة أخرى من EDS ذات تكنولوجيا عالية حيث تُمكن هذه الأجهزة من تحديد نسبة الأوكسجين بالضبط، و لكنها مكلفة للغاية.




**الشكل(II-19):** طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية لقشرة معدنية لـ " Rimicaris exoculata" [39].

## II-9. دقة جهاز تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS):

يمكن لدقة الجهاز (EDS) أن تتأثر بعدة عوامل منها [36]:

- إن الكاشف المصنوع من SiLi و الموجود في مقدمة النوافذ (Br) يمكن أن يمتص طاقة الأشعة السينية المنخفضة (كواشف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) لا تستطيع الكشف عن العناصر التي لديها العدد الذري أقل من 5 أي Z≤5 مثل: H، He، Li أو Be).

- عند تطبيق فرق جهد عالي على جهاز EDS سوف ينتج إختلاف في مقدار القمم، و في حالة رفع الجهد في مطياف المجهر الإلكتروني الماسح SEM(MEB) سوف ينقل الطيف إلى طاقة كبيرة، تملك الطاقة العالية قمم كبيرة بينما تملك الطاقة المنخفضة قمم صغيرة. و أيضا كثيرا من العناصر تملك تداخل قمم مثل: $Tik_{\alpha}$ و $Vk_{\alpha}$، $Mn\ k_{\beta}$ و $Fek_{\alpha}$.
- و أيضا يمكن لدقة الجهاز أن تتأثر بطبيعة العينة. حيث تستطيع الأشعة السينية أن تتولد بواسطة أي ذرة مثارة (أي لديها الطاقة الكافية) بواسطة الأشعة الساقطة، و هذه الأشعة السينية تنبعث في أي إتجاه، و هكذا تمتص العينة هذه الأخيرة.

## الخاتمة:

يُعتبر إنعراج الأشعة السينية من أبرز الطرق التجريبية و أكثرها شيوعًا لتحديد البُنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعيها أحادية البلورة و المسحوق، و في هذا السياق تمت الإشارة إلى قانون براغ و أهميته في دراسة إنعراج الأشعة السينية، حيث تتميز أشعة X بترددها الكبير على عكس الطول الموجي، و كذلك تم تطرق إلى كيفية إنتاجها و إلى طيف الأشعة السينية المتكون من طيف مستمر و مميز، معقبين فيه عن مفهوم الإنعراج و بعض الطرق التجريبية، و كذلك تم التعرف على مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) و هي تقنية تحليلية تقوم بتحديد التركيب الذري للمادة، و أهم مكوناته كما أن دقته تتأثر بعدة عوامل و من أهمها طبيعة العينة.

و في الفصل القادم سنقوم بتحضير، دراسة و تحديد البنية البلورية للعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

# مراجع الفصل الثاني

## مراجع الفصل الثاني


[1] د. اسكندر منيف، "بنية المادة الكثيفة: البلورات"، الهيئة الوطنية للأولمبياد العلمي السوري، دمشق (2013).

[2] مصطفى يوسري، "الباب الخامس - حيود الأشعة السينية في البلورات -5"، جامعة المنصورة، مصر (2016).

[3] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر (2005).

[4] د. أحمد فؤاد باشا، د. محمد نبيل يس الكبرى، د. فوزي حامد عبد القادر، د. شريف أحمد خيري، "أساسيات العلوم الفيزيائية"، دار الفكر العربي، الطبعة الأولى (2007).

[5] ط. عُذاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر و التوزيع، القاهرة مصر (2008).

[6] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2015).

[7] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة بإستخدام مطيافية الإمتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة (2012).

[8] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في $SrFeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2014).

[9] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", mémoire magister en chimie, université mentouri Constantine, Algérie (2010).

[10] F. Bruker, "Introduction to powder x-ray diffraction" (2001).

[11] ع. الشياح، "دراسة محطة هجينة لتوليد الطاقة من الكتلة الحيوية و الطاقة الشمسية"، كلية الهندسة الميكانيكية و الكهرباء، جامعة دمشق، سوريا (2011).

[12] س. حريز بالقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ بإستعمال إنعراج الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).

[13] ع. الهزازي، "الحالة الصلبة للمادة الفصل الرابع"، السعودية.

[14] الزبيدي، "الفيزياء الحديثة " (رجب 1427 هـ).

[15] د. شذى الدغفق، "المحاضرة العاشرة".

[16] ع. الشاذلي، "فيزياء الجوامد الجزء الأول"، جامعة عين الشمس، مصر.

[17] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيري، "سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، القاهرة مصر (2005).

[18] م. تكني، "المواد البلورية خواص و مفاهيم" (2011).

[19] L. chekour, "éléments de diffraction des rayons X", travaux pratiques, université mentouri de constantine (2012-2013).

[20] G. Michel, "Structure de la matière –atomes. liaisons chimique et cristallographie", Paris France, éditions Belin (2003).

[21] ش. كيتل، ي. ليتو، م. فرج، "المبادئ الأساسية في فيزيقا الجوامد"، مكتبة النهضة المصرية، القاهرة (1962).

[22] ع. ع. داخل، "تمرينات محلولة في فيزياء الجسم الصلب"، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر (1988).

[23] أ. حرابي، "دراسة الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي للهيدروكسيأباتيت الطبيعي $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$"، مذكرة ماجيستير، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر (2009).

[24] G. Pierre, "Introduction à la matière la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", université de Bordeaux, France (2012).

[25] D. G. Gambini and R. Granier, "manuel pratique de radioprotection" -ed. tec& doc lavoisier (1997).

[26] س. تامة، "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على مسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).

[27] س. موسوي، هـ. ورقوزق و م. الأحمد، "دراسة خواص خلايا الوقود من نوع PEM و ديناميكية تشغيلها"، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسة، المجلد الخامس و العشرون، العدد الثاني، 243 (2009).

[28] م. نصير، "إستعمال البرنامج لتحديد البنية البلورية للمركب $CaFeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2012).

[29] محمد عبد الرحمان آل الشيخ، أحمد نصر كراشي، محمد عبد الفتاح عبيد، "هندسة الإشعاع النووي"، دار النشر العلمي و المطابع، جامعة الملك سعود، الرياض(2004).

[30] غيداء قسم الكريم محمد نور، " مدى الجهد والمسافة التشغيلية لعداد جيجر"، مذكرة ماجيستير، جامعة السودان(2015).

[31] http://www.arab.ency.com, 16/05/2017.

[32] Brian P. Peterson, "Energy Dispersive Spectroscopy Characterization of Solute Segregation in Ti-6Al-4V", The Ohio State University(2011).

[33] The copyright of Oxford Instruments plc, "Silicon Drift Detectors Explained", Oxford Instruments acknowledges all trademarks and registrations, © Oxford Instruments plc (2012).
http://www.oxford instruments. com/nano-analysis, 16/05/2017.

[34] "دليل لتعزيز القدرة على فحص الوثائق فحصاً تحليلياً جنائياً"، قسم المختبر و الشؤون العلمية مكتب الأمم المتحدة المعني بالمخدرات و الجريمة فيينا- الأمم المتحدة، نيويورك (2010).

[35] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael,"Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Springer. ISBN: 978-0-306-47292-3.26 (May 2012).

[36] http://crf.coe.drexel.edu/LinkClick.aspx?fileticket=mHznLUuMkv0=, 18/05/2017.

[37] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, "Handbook of Spectroscopy", ISBN-13: 978-3527297825.

[38] Pavel Zinin, "Nano-Microscopy. Lecture 3.Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)", HIGP, University of Hawaii, Honolulu, USA.
www.soest.hawaii.edu\~zinin, 16/05/2017.

[39] L. Corbari, M.-A. Cambon-Bonavita, G.J. Long, F. Grandjean, M. Zbinden, F. Gaill, and P. Comp`ere, "Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp Rimicaris exoculata", Biogeosciences, 5, 1295–1310 2008.
www.biogeosciences.net/5/1295/2008, 16/05/2017.

# الجزء العملي

# الفصل الثالث

# تحضير، دراسة و تحديد البنية البلورية للعينة

# $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$

## III-1. مقدمة:

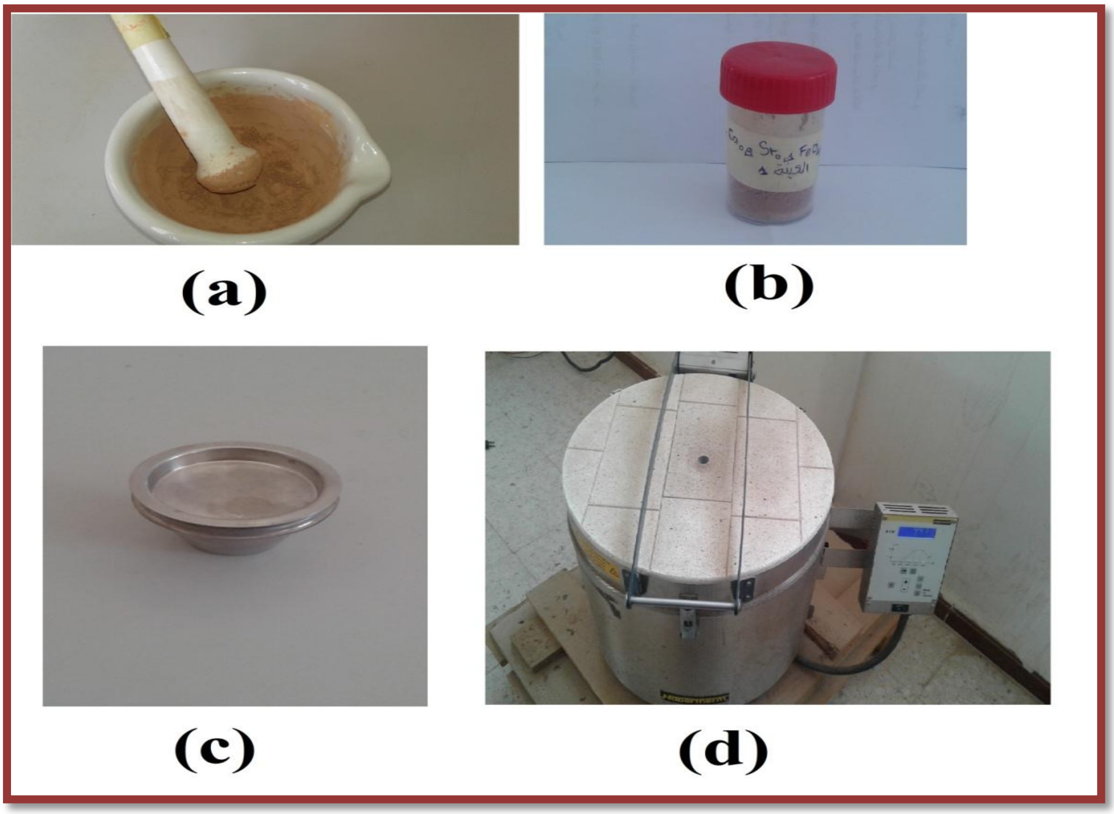
يعتبر علم البلورات من أهم العلوم التي أعطت نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات، و يعود الفضل الكبير في ذلك إلى تطور التقنيات التجريبية للكشف عن البنيات البلورية، و من أبرز هذه التقنيات تقنية إنعراج الأشعة السينية على المسحوق؛ لأن الحصول على بلورة وحيدة في الحقيقة بطرق التحضير المعروفة حاليا أمر صعب نسبيا و كذلك يعتبر مُكلف جدًا. و هذه التقنية تعد من أهم التقنيات الأساسية و الضرورية لتحديد البُنى البلورية لمختلف المركبات، و أيضا تعتبر الثانية من ناحية الإستعمال بعد طريقة الرنين المغناطيسي (RMN)، و بفضل عمليات البحث التي نجمت عنها ظهور أجهزة الإنعراج الآلية و برامج محاكاة النتائج التجريبية بالإضافة إلى طرق التحسين، أصبح من السهل إستنتاج الوسائط الشبكية للبلورة و الأطوار التي تتشكل منها بالإضافة إلى حجم البلورات الذي يُمكن من تحديد درجة تبلور المادة، و بالتالي تفسير و فهم الخواص الفيزيائية كخاصية النقل الأيوني التي تعد محل إهتمام في هذه الدراسة. و من أهم هذه البرامج نذكر منها: Fullprof [1]، Jana2006 [2]، Maud [3] و Rex-Powder diffraction [4]، حيث سنقوم بإستعمال البرنامج الأخير في هذه الدراسة و ذلك بالإستعانة بطريقة Rietveld لتحسين البيانات.

من أجل تحقيق هدف الدراسة ألا و هو تحضير، دراسة و تحديد البنية البلورية للعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ سنستهل الدراسة في هذا الفصل أولاً بالتطرق إلى عملية تحضير عينة من مركب المذكور آنفا على هيئة مسحوق، ثم دراسته بواسطة إنعراج الأشعة السينية لنجري تسجيل البيانات و معالجتها بطريقة "Rietveld" و في الأخير سنقوم برسم و وصف البنية البلورية للمركب المدروس و دراسة ظاهرة النقل الأيوني عليها.

## III-2. تحضير العينة:

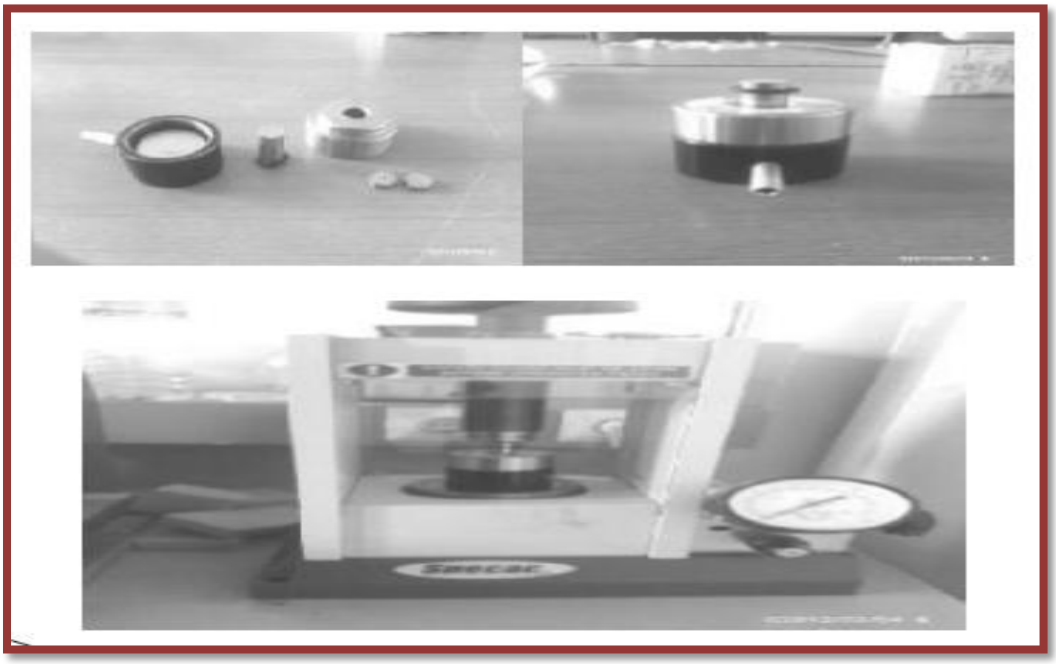
### III-2-1. المرحلة الأولى:

بغية تحضير عينة على شكل مسحوق للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بواسطة المحلول الصلب، تم وضع كتل متناسبة من المساحيق التالية $CaCO_3$، $SrCO_3$ و $Fe_2O_3$ في ميزان حساس. تطحن هذه المساحيق مع بعضها البعض في هاون (a) بشكل جيد حتى يمتزج المزيج و بعد ذلك يتم وضع الخليط (b) في إناء مصنوع من مادة البلاتين (c) في فرن (d) عند درجة حرارة 1000°C لمدة 12 ساعة لتكليس الخليط، كما موضح في الشكل (III-1).




**الشكل(III-1):** مراحل تحضير عينة من المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

و بعد إستخراجه من الفرن يعاد طحنه مرة أخرى و بعد ذلك يُضغط بواسطة آلة الكبس في شكل أقراص قطر كل منها 13mm و كتلتها 1g كما يبينه الشكل (III-2)، و توضع هذه الأقراص لمدة 24 ساعة في الفرن تحت درجة حرارة 1200°C في الهواء الطلق.



**الشكل(III-2):** شكل يوضح مكبس تحضير العينة و لواحقه [5].

و في الأخير تسقط مباشرة في النيتروجين السائل، حيث تُكرر هذه العملية عدة مرات. و يمكن وصف هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$0.9CaCO_3+0.1SrCO_3+0.5Fe_2O_3 \rightarrow Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}+CO_2\uparrow$$

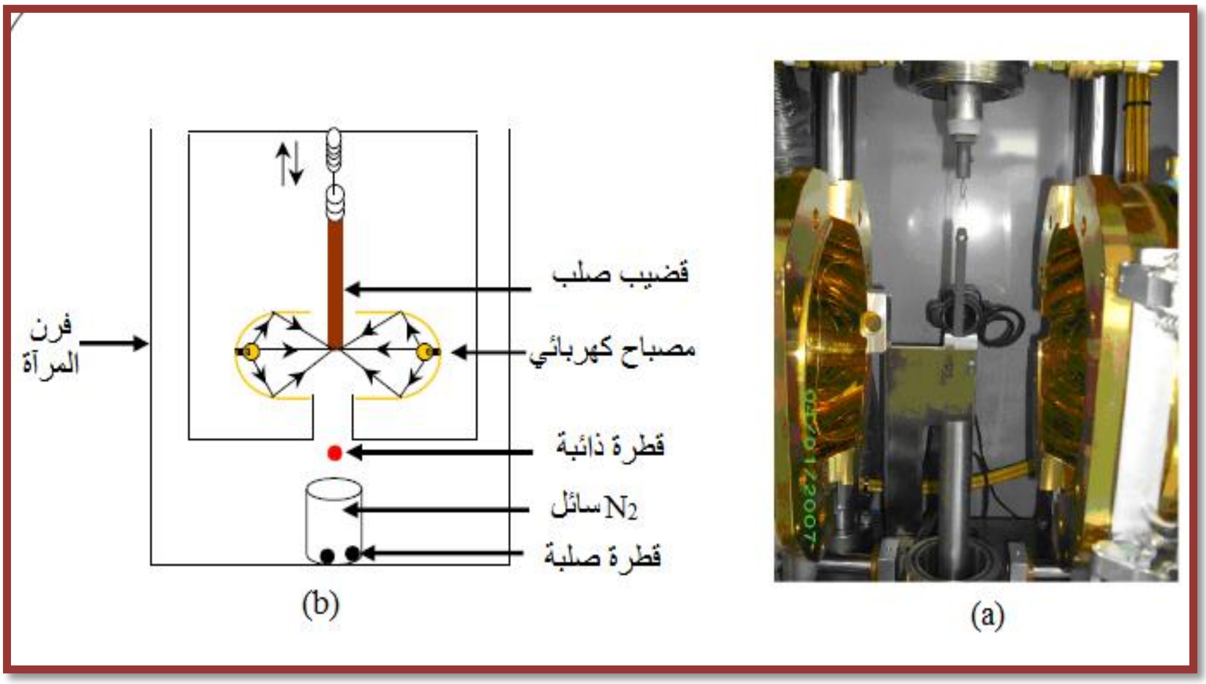
### III-2-2. المرحلة الثانية:

بغية تحضير مسحوق من المركب الذي يحمل الصيغة الكيميائية $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بالتقنية الجديدة التي تُسمى "طريقة فرن المرآة".

توضع كمية من مسحوق العينة الأولى المحضر مسبقًا في أنبوب من "اللاتاكس" و يُحكم إغلاقه، ثم يُوضع بين قالبين لهما شكل نصف إسطواني و يُحكم كذلك إغلاقهما بواسطة سلك، و يتم تطبيق ضغط مائي (هيدروليكي) قدره 10 bar بشكل متجانس على كامل الأنبوب، و هذا من أجل الحصول على قضيب صلب متماثل كما هو موضح في الشكل (III-3). و بعد ذلك يتم تكليسه بوضعه في فرن عند درجة حرارة 950 درجة مئوية لمدة 12 ساعة في الهواء الطلق، ثم يُدخل القضيب داخل فرن المرآة و المُوضح في الشكل (III-4) حيث يتوضع الجزء السفلي للقضيب بين مصباحين كهربائيين تحت درجة حرارة حوالي 1600 درجة مئوية؛ لأجل ذوبانه، مع دورانه عند الذوبان بشكل منتظم لتتشكل قطرات بأحجام متماثلة كما يوضحه الشكل (III-5). ثم تسقط القطرات المذابة مباشرة في النيتروجين السائل كما هو مبين في الشكل (III-6).

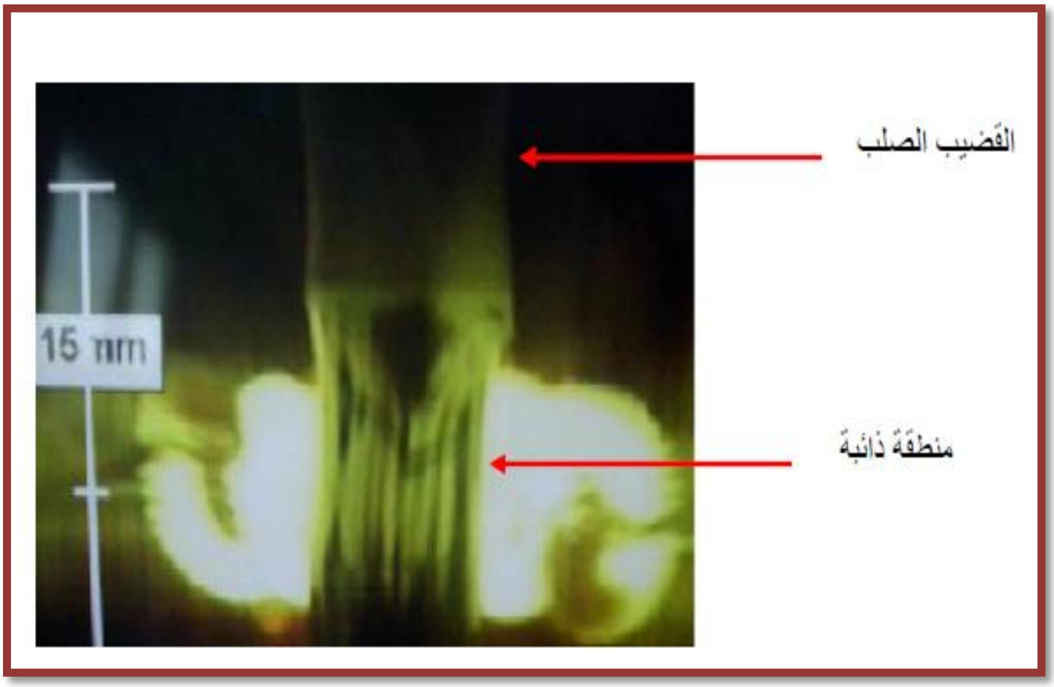

**الشكل(III-3):** شكل توضيحي لطريقة تحضير قضيب صلب من المركب [6].

**الشكل(III-4):** شكل توضيحي لفرن المرآة [7].




**الشكل(III-5):** (a) رسم تخطيطي للتركيب المستعمل في فرن المرآة.

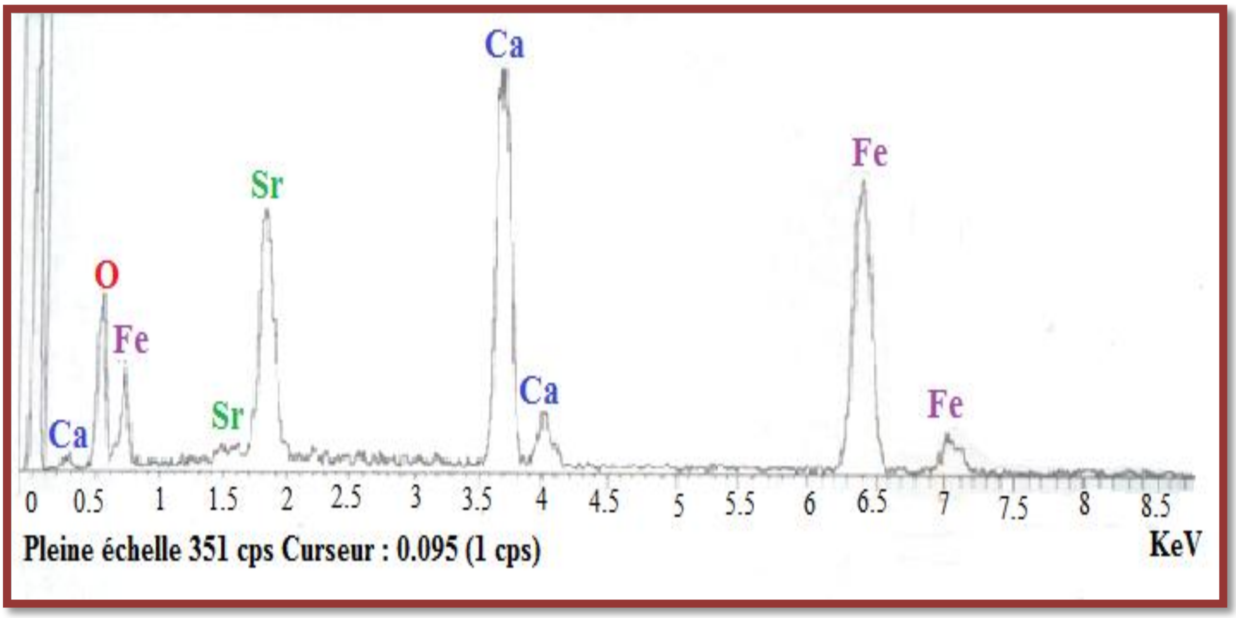
(b) تصميم وصفي للتركيب المستعمل في فرن المرآة [6].




**الشكل(III-6):** رسم توضيحي لكيفية تشكل قطرة ذائبة في درجة حرارة عالية جدًا (~ 1600°C) [6].

## III-3. طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

قبل التطرق إلى تحديد بنية المركب المدروس بواسطة إنعراج الأشعة السينية يجب أولا عرض المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ على جهاز تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) و ذلك لمعرفة وجود شوائب أم لا، و الشكل (III-7) يوضح طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية لعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.




**الشكل(III-7):** يوضح طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية لعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

يوضح الشكل أعلاه النتائج التي تم الحصول عليها من جهاز (EDS) و التي تمثل نسبة تواجد العناصر في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و الجدول التالي يلخص هذه النسب.

**الجدول(1-III):** يمثل الحسابات النظرية و التحليلية للكتلة المكونة للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بواسطة مطياف EDS .

| العناصر | Ca | Sr | Fe |
|---|---|---|---|
| المكونات النظرية (%) | 25.64 | 06.23 | 39.70 |
| المكونات التجريبية (%) | 26.33 | 6.35 | 41.57 |

نلاحظ من الجدول أعلاه أنه يوجد فرق طفيف في نسبة العناصر المكونة للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ وهذا راجع إلى سببين هما: دقة الجهاز و أخطاء في عملية تحضير العينة.

## 4-III. تحديد بنية المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بواسطة إنعراج الأشعة السينية:

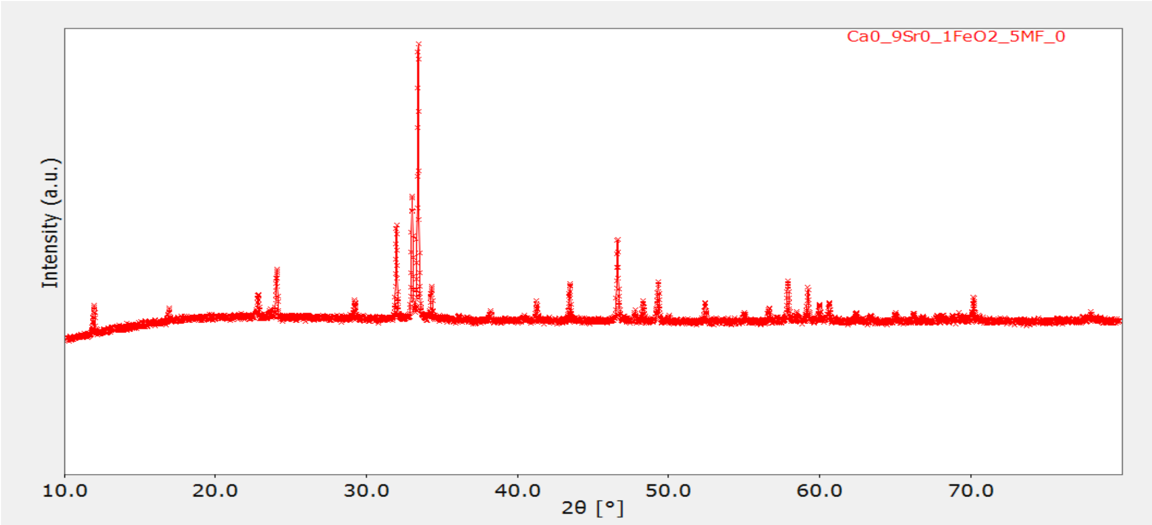
### 1-4-III. تسجيل البيانات بإستخدام جهاز الإنعراج الآلي:

تعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر شيوعًا و الأكثر إستعمالا لتحديد بنية المركبات غير العضوية. و من أجل الحصول على مخطط الإنعراج للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ توضع كمية من هذا الأخير على شكل مسحوق محضر بطريقة المحلول الصلب في جهاز الإنعراج الآلي من نوع Bruker D8 Advance؛ ذو تركيبة براغ- برينتانو Bragg- Brentano كما يوضحه الشكل (8-III)، حيث يتم إسقاط أشعة سينية خاصة بالنحاس $K_{\alpha,1}$ أحادية الطول الموجي (أحادي اللون) $\lambda = 1.540598$ Å على المسحوق لتنعرج من خلاله، و بعد ذلك تُلتقط هذه الأشعة المنعرجة من طرف كاشف الأشعة السينية. حيث تم إستعمال الكاشف Braun PSD، و بواسطة هذا الأخير نحصل على مخطط يسجل قيم الزوايا 2θ في المجال (10-80°C) و هذا الأخير يكون مربوطًا بجهاز الحاسوب ليسجل النتائج و يخزنها آليا في درجة حرارة الغرفة، و الذي بدوره يكون مقرون بنظام يسمح بعرض النتائج تلقائيا. لتتم معالجتها بإستخدام برنامج "Rex-Powder diffraction"، الذي يتعامل مع برنامج "Dicvol 04" للتأشير التلقائي لمواضع الإنعراج؛ وهو عبارة عن خوارزمية تستخدم من طرف برامج أخرى. حيث يكون شكل البيانات المتحصل عليها بعد الإنعراج للعينة من المركب المدروس كما هو موضح في الشكل (9-III).

(a)

(b)

**الشكل(III-8):** الشكلين (a) و (b) يمثلان جهاز الإنعراج الآلي من نوع Bruker D8 Advance [8].




**الشكل(III-9):** مخطط الإنعراج لمسحوق من المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ المتحصل عليه بطريقة فرن المرآة.

### III-4-2. معالجة البيانات:

من الواضح أنّ المركبين $Ca_2Fe_2O_5$ و $Sr_2Fe_2O_5$ ينتميان إلى عائلة البرونمليريت ($A_2B_2O_5$) أحادية الطور، حيث يشكلان أساس تكوين المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، و الجدول (III-2) يوضح ثوابت الشبكة البلورية للمركبين عند درجة حرارة 20°C.

**الجدول(III-2):** ثوابت الشبكة البلورية للمركبين $Ca_2Fe_2O_5$ و $Sr_2Fe_2O_5$ [9].

| المركب | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|---|---|---|---|
| $Ca_2Fe_2O_5$ | 5.593(1) | 14.756 (2) | 5.423 (1) |
| $Sr_2Fe_2O_5$ | 5.6688 (1) | 15.5775 (4) | 5.5253 (1) |

أما بالنسبة للزمر الفضائية التي يتبلور فيها المركبين $Sr_2Fe_2O_5$ و $Ca_2Fe_2O_5$ فهما؛ Imma أو I2mb بالنسبة لأكسيد الأول، أما الأكسيد الثاني فيتبلور في الزمرة Pnma، و بالتالي فإن مركب البرونمليريت $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ الذي سيتم دراسته في هذه المذكرة من المتوقع أن يتبلور في إحدى هذه الزمر.

إن الفوضى و عدم الترتيب لمركب البرونمليريت $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ تتجلى في عدم الترتيب الستاتيكي (Static disorder) الذي يتمثل في إختلاف تموضع خلية الوحدة البنائية التي تحوي ذرات السترونشيوم Sr أو الكالسيوم Ca عندما تتوزع داخل الشبكة البلورية [10، 11].

و بهدف تحديد و إيجاد الوسائط البلورية للمركب المدروس سيتم إستخدام طريقة التحسين لـ "Rietveld" و ذلك بإستخدام برنامج "Rex-Powder diffraction" (أنظر للملحق C).

### III-4-2-1. التحسين بطريقة Rietveld:

إستناداً إلى هذه الطريقة سيتم إيجاد ثوابت الشبكة في هذه الدراسة للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و ذلك بعد تسجيل الزمرة الفضائية المختارة و هي Pnma (لإنها تحقق الشرط h+k+l=2n+1) المنتمية للنظام المعيني المستقيم (Orthorhombique)، و بالإضافة إلى ذلك تم الإعتماد في عملية التحسين على المعطيات المدونة في الجدول (III-3) كنقطة لبداية التحسين.

**الجدول(III-3):** قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma [9].

| | **a** =5.4253Å | **b** =14.7687Å | **c** =5.598 Å |
|---|---|---|---|
| **الذرة** | **X** | **Y** | **Z** |
| Ca(Sr) | 0.4817 | 0.108 | 0.0231 |
| Fe1 | 0 | 0 | 0 |
| Fe2 | -0.0541 | 0.25 | -0.0659 |
| O1 | 0.2623 | -0.0154 | 0.2377 |
| O2 | 0.0224 | 0.1406 | 0.0715 |
| O3 | 0.5981 | 0.25 | -0.1243 |

بعد العديد من عمليات التحسين تم توصل إلى نتيجة تعتبر إلى حد كبير مُرضية و التي إكتفينا عندها، نظرًا لتحقق الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين لـ "Rietveld"، و الذي يتمثل في التطابق بين البيان النظري و البيان التجريبي، كما هو موضح في الشكل (III-10).

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

**الجدول(4-III):** قيم ثوابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة Pnma.

| | |
|---|---|
| **$R_p$ (%)** | 1.3353 |
| **$R_{wp}$(%)** | 2.2408 |
| **$R_{exp}$(%)** | 0.9217 |
| **GoF** | 2.4311 |
| **a (Å)** | 5.4415 |
| **b (Å)** | 14.8384 |
| **c (Å)** | 5.6130 |

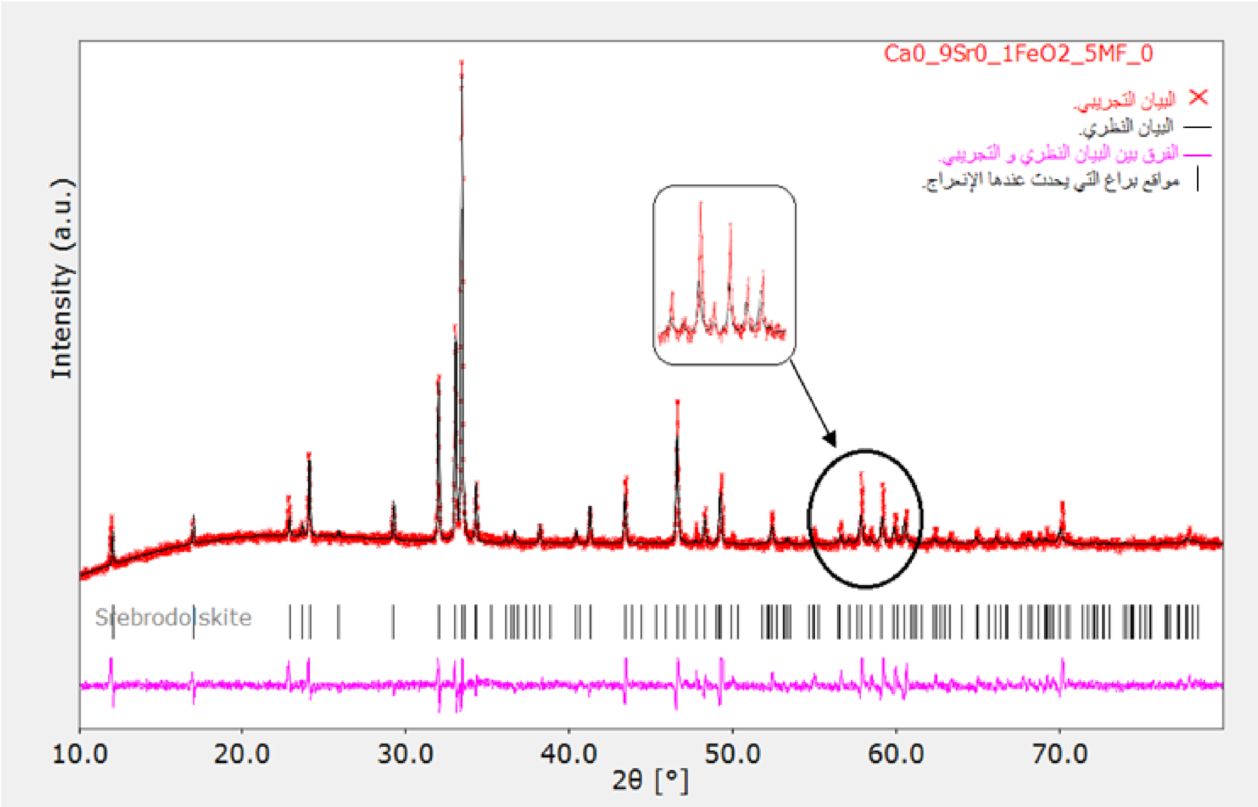
**الجدول(5-III):** مواقع الذرات في المركب بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

| الذرة | X | Y | Z | Occupancy (الإنشغال) | $U_{iso}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ca(Sr) | 0.4830 | 0.1163 | 0.0307 | 0.9(0.1) | 0.0288 |
| Fe1 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 0.0267 |
| Fe2 | -0.0660 | 0.25 | -0.0890 | 1.0 | 0.0971 |
| O1 | 0.2367 | -0.0209 | 0.2525 | 1.0 | 0.0361 |
| O2 | 0.0271 | 0.1450 | 0.0724 | 1.0 | 0.0219 |
| O3 | 0.5847 | 0.25 | -0.1017 | 1.0 | 0.0675 |

نلاحظ من الجدول السابق أن ذرات الأوكسجين تنقسم إلى ثلاث فئات و الجدول (6-III) يوضح ذلك؛ حيث $O_1$ و $O_2$ يتواجد في المواقع العامة 8d، $O_3$ يتواجد في 4c. $O_1$ مجاوره الأقرب $2Fe_1+4(Ca, Sr)$، $O_2$ مجاوره الأقرب $Fe_1+1Fe_2+3(Ca, Sr)$، و أخيرا $O_3$ مجاوره الأقرب $2Fe_2 + 2(Ca, Sr)$. و من المعروف أن $Fe_1$-O يملك 6 روابط، و 4 روابط لـ $Fe_2$-O، و 8 روابط لـ -(Ca, Sr).

**الجدول(III-6):** مواقع الذرات داخل البنية البلورية.

| **نوع الذرة** | **Pnma** |
|---|---|
| Ca(Sr) | 8d |
| Fe1 | 4a |
| Fe2 | 4c |
| O1 | 8d |
| O2 | 8d |
| O3 | 4c |




**الشكل(III-10):** نتيجة المطابقة بين النموذج النظري و النموذج التجريبي في الزمرة (Pnma) للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

نلاحظ من خلال هذا الشكل (III-10) المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma وجود تطابق جيد و مقبول بين النموذجين النظري و التجريبي، و الإنزياح راجع لوجود العيوب البلورية في البنية المدروسة.

## 5-III. وصف البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

بناءً على نتيجة التطابق التام بين النموذجين النظري و التجريبي في الزمرة Pnma و الموضحة في الشكل (10-III) و التي تعد مقبولة لحد كبير تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (a=5.4415 Å، b= 14.8384 Å و c=5.6130 Å) و مواقع الذرات كما هو مبين في الجدول (5-III)، و إنطلاقا من هذه النتائج المتحصل عليها سيتم إستعمال برنامج لرسم البنية البلورية ألا و هو BS-1.80beta (و هو برنامج خاص برسم البُنى البلورية) [12]، حيث يمثل الشكل (11-III) شكل الخلية الإصطلاحية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، و كما يبدو فهو يتبلور في النظام المعيني المستقيم (Orthorhombique) في الزمرة Pnma، و الجداول (7-III)، (8-III) و (9-III) تُوضح المسافات الذرية في البلورة، و العدد التناسقي للذرات و الزوايا بين الذرات.

**الجدول(7-III):** بعض المسافات الذرية في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

| نوع الذرة | المسافة [Å] | |
|---|---|---|
| Ca(Sr)- | O1 | 2.746 |
| | O1 | 2.738 |
| | O1 | 2.618 |
| | O1 | 2.423 |
| | O2 | 2.528 |
| | O2 | 2.281 |
| | O3 | 2.189 |
| Fe1- | O1 | 1.941×2 |
| | O1 | 2.019×2 |
| | O2 | 2.196×2 |
| Fe2- | O2 | 1.871×2 |
| | O3 | 1.902 |
| | O3 | 1.920 |

**الجدول(III-8):** العدد التناسقي للذرات المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

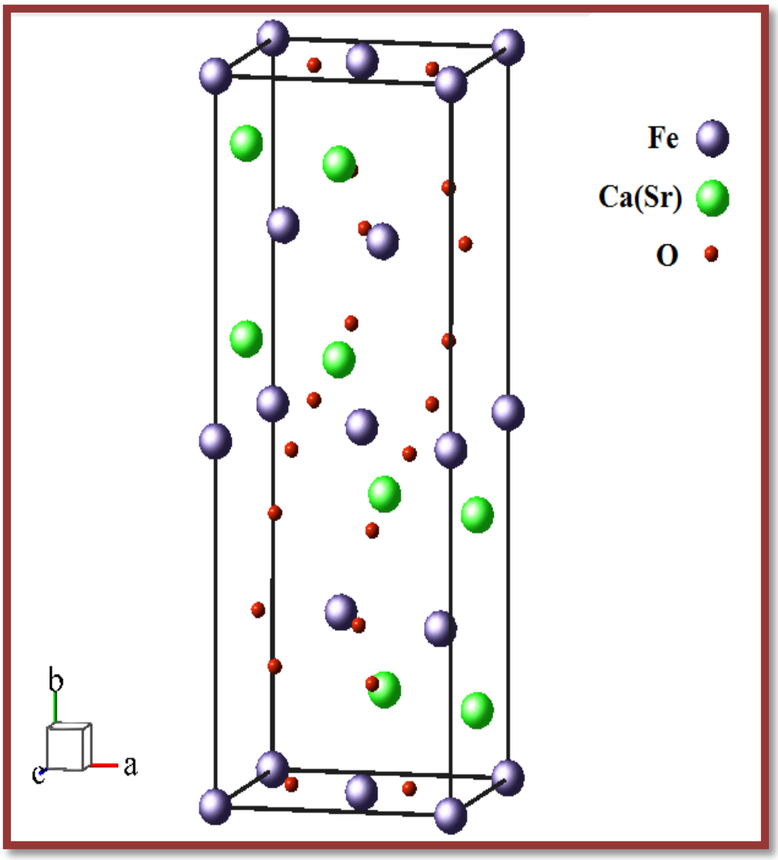
| العدد التناسقي | نوع الذرة |
|---|---|
| 7 | Ca(Sr) |
| 6 | Fe1 |
| 4 | Fe2 |
| 8 | O1 |
| 4 | O2 |
| 4 | O3 |

**الجدول(III-9):** بعض الزوايا بين الذرات في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

| | نوع الذرات | | |
|---|---|---|---|
| **الزاوية [°]** | **الذرة 3** | **الذرة 1** | **الذرة 2** |
| 67.47 | O1 | Ca(Sr) | O1 |
| 69.70 | O2 | | O1 |
| 88.91 | O2 | | O2 |
| 97.84 | O1 | | O3 |
| 97.79 | O2 | | O3 |
| 93.22 | O1 | Fe1 | O1 |
| 86.78 | O1 | | O1 |
| 179.99 | O1 | | O1 |

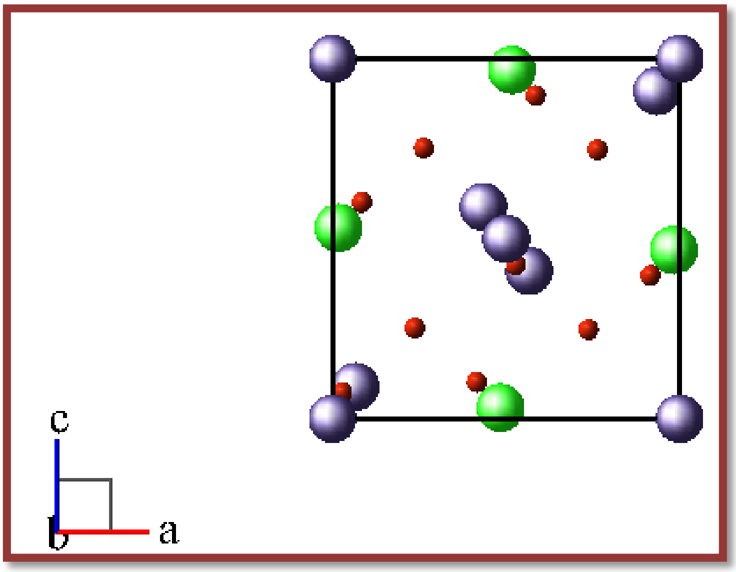
| | | | |
|---|---|---|---|
| O1 | | O2 | 88.96 |
| O2 | | O2 | 180 |
| O2 | $\widehat{Fe2}$ | O2 | 112.58 |
| O2 | | O2 | 108.80 |
| O2 | | O3 | 106.79 |
| O3 | | O3 | 113.13 |
| O1 | $\widehat{O1}$ | O1 | 178.81 |
| O1 | | Ca(Sr) | 60.40 |
| Ca(Sr) | | Ca(Sr) | 80.86 |
| Fe1 | | Fe1 | 161.56 |
| Fe1 | | Ca(Sr) | 82.73 |
| Fe1 | | O1 | 47.81 |
| Fe1 | $\widehat{O2}$ | Ca(Sr) | 83.30 |
| Fe1 | | Ca(Sr) | 89.46 |
| Fe2 | | Ca(Sr) | 111.17 |
| Fe2 | | Ca(Sr) | 126.89 |
| Fe2 | | Ca(Sr) | 135.04 |
| Ca(Sr) | | Ca(Sr) | 99.35 |
| Fe2 | $\widehat{O3}$ | Ca(Sr) | 101.48 |
| Fe2 | | Ca(Sr) | 103.87 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe2 | | Fe2 | 117.44 |
| Ca(Sr) | | Ca(Sr) | 129.92 |



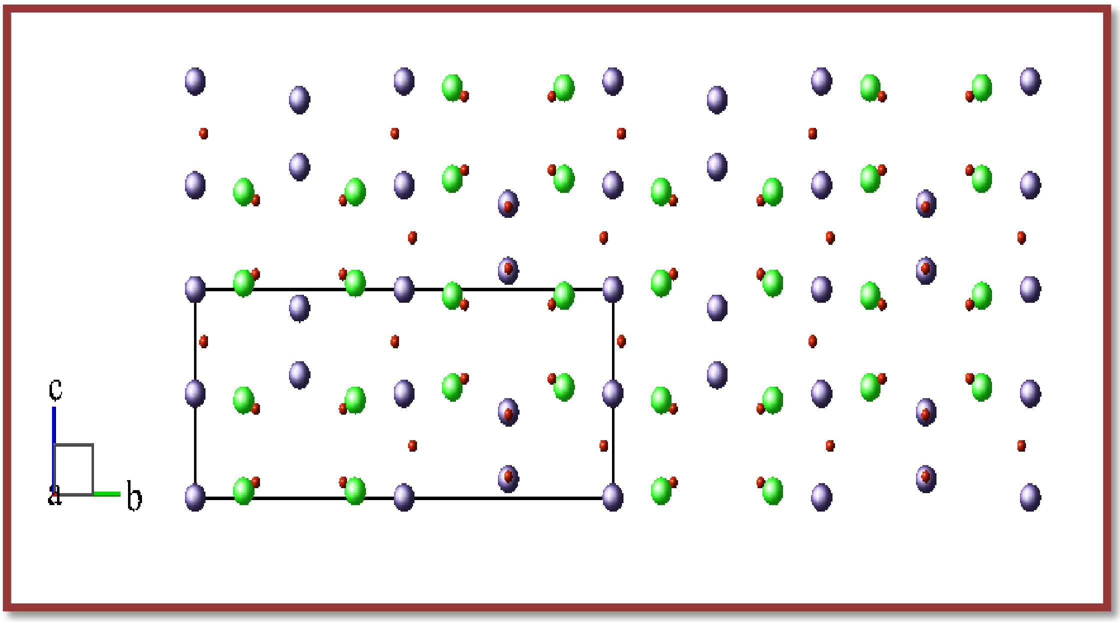

**الشكل(III-11):** مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.
في الزمرة Pnma.

أما الشكل (III-12) فيمثل مسقط الخلية الإصطلاحية في المستوي (ac).

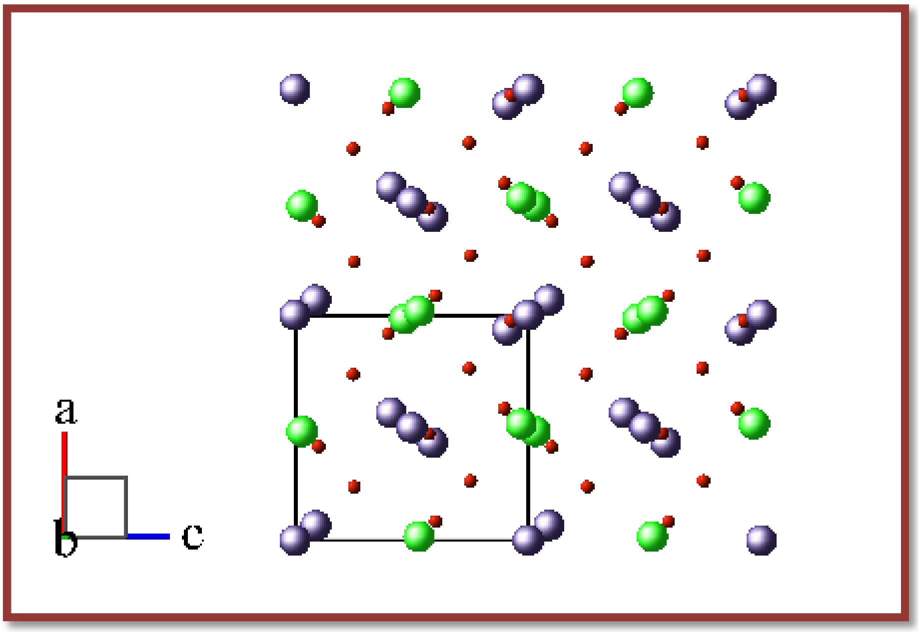



**الشكل(III-12):** شكل خلية الوحدة الإصطلاحية في المستوي(ac).

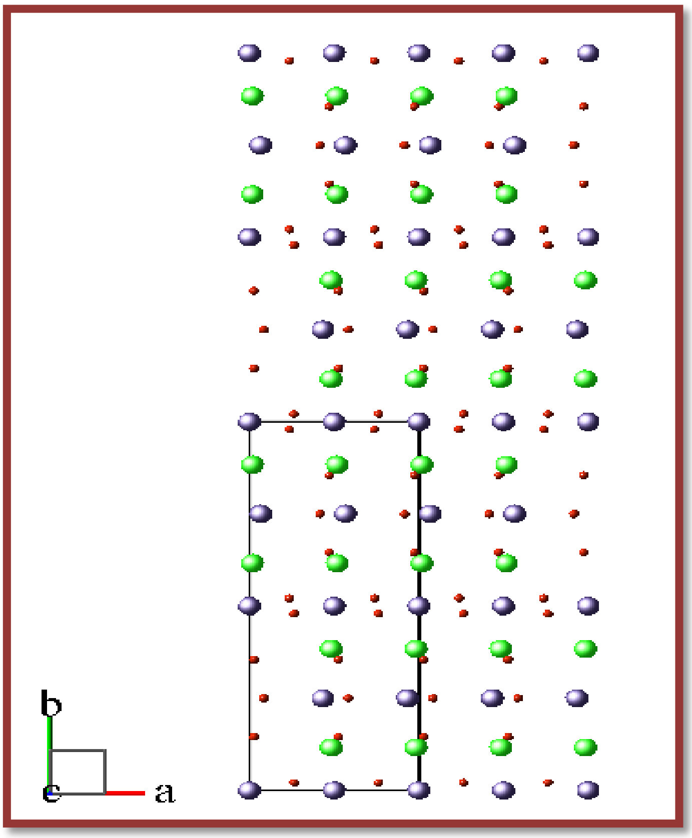
كما أن الشكل (III-13) يُمثل مسقط البنية البلورية في المستويات (bc)، (ac)، (ab) و في مظهر جانبي لهذه البنية على التوالي:



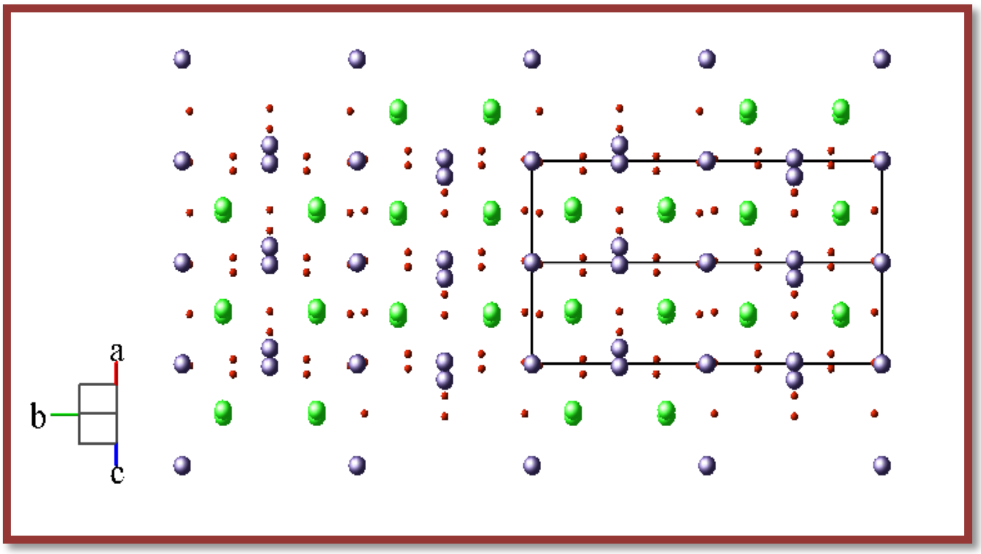

(a)




(b)




(c)




(d)

**الشكل(III-13):** البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

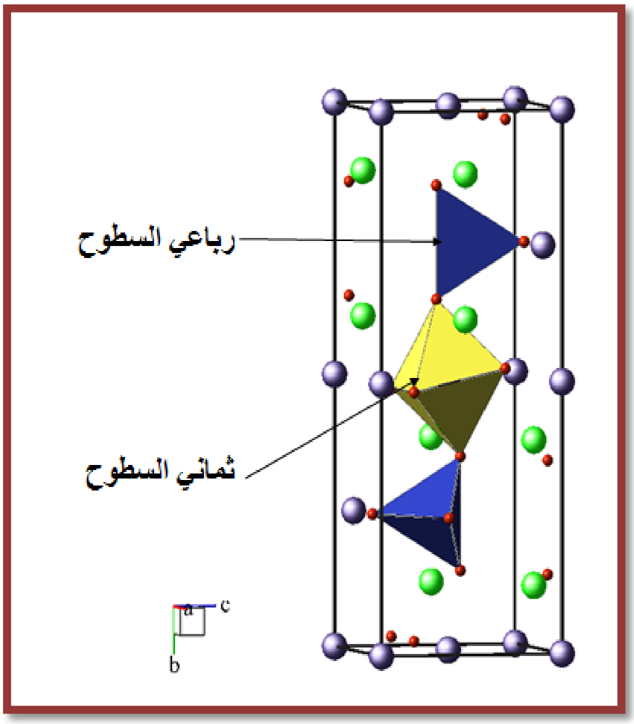
(a) في المستوي (bc).

(b) في المستوي (ac).

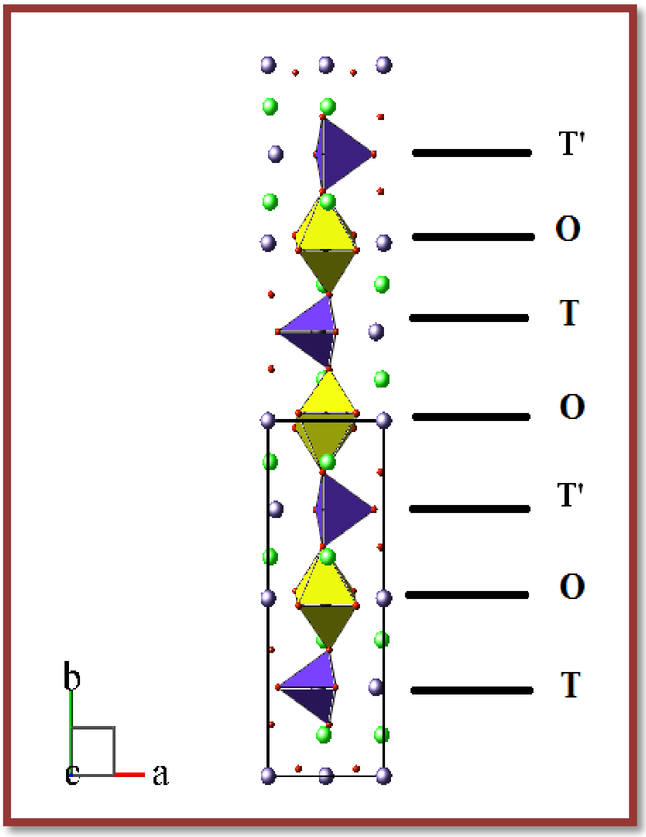
(c) في المستوي (ab).

(d) في مظهر جانبي.

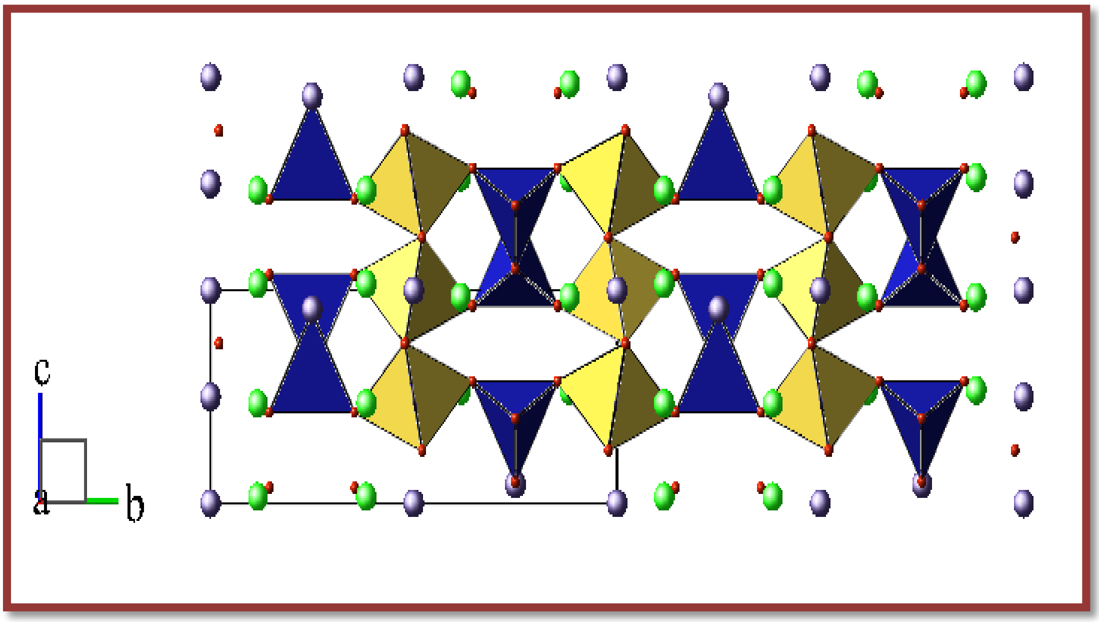
بعد إنشاءنا للبنية البلورية، قمنا بعدها بتبيان لمتعددات الأوجه في الخلية الأساسية لـ $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، فهذه الأخيرة تحتوي على مجسمات ثمانية الأسطح (Octahedra) و رباعية الأسطح (Tetrahedra)؛ حيث يمكن الحصول على مجسم رباعي الأسطح نتيجة إحاطة ذرة حديد بأربعة ذرات أوكسجين ($FeO_4$)، و أيضا يتم الحصول على مجسم ثماني الأسطح عن طريق إحاطة ستة ذرات أوكسجين بذرة حديد ($FeO_6$) كما هو موضح في الشكل (III-14). و هذه المجسمات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين لتُشكل طبقات متناوبة (...TOT'O) في البنية البلورية كما هو موضح في الشكل (III-15).



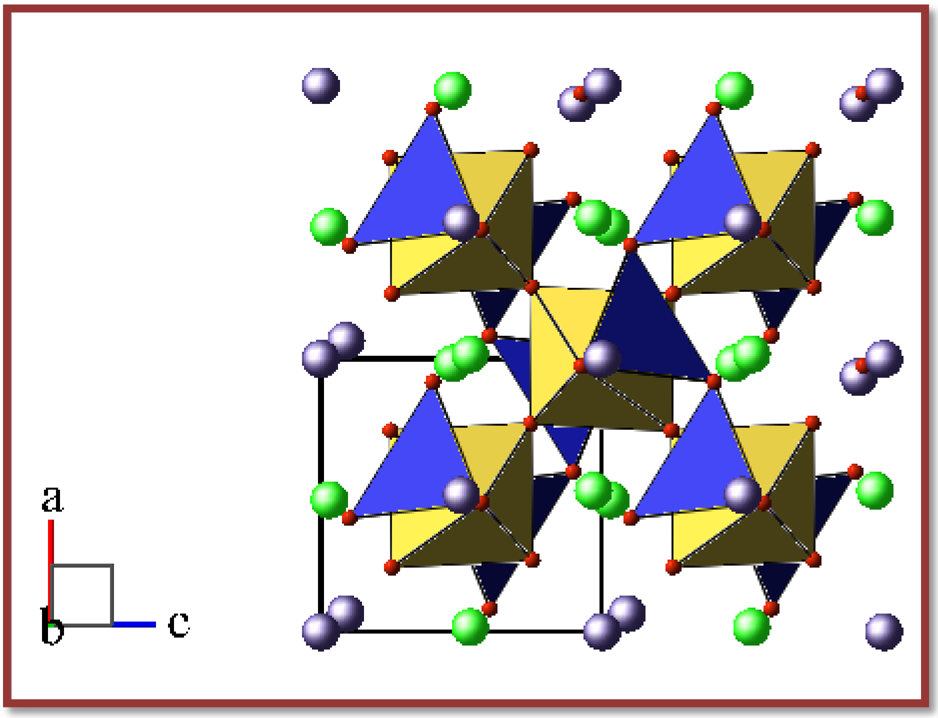

**الشكل(III-14):** شكل مجسمات رباعية و ثمانية الأوجه داخل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.



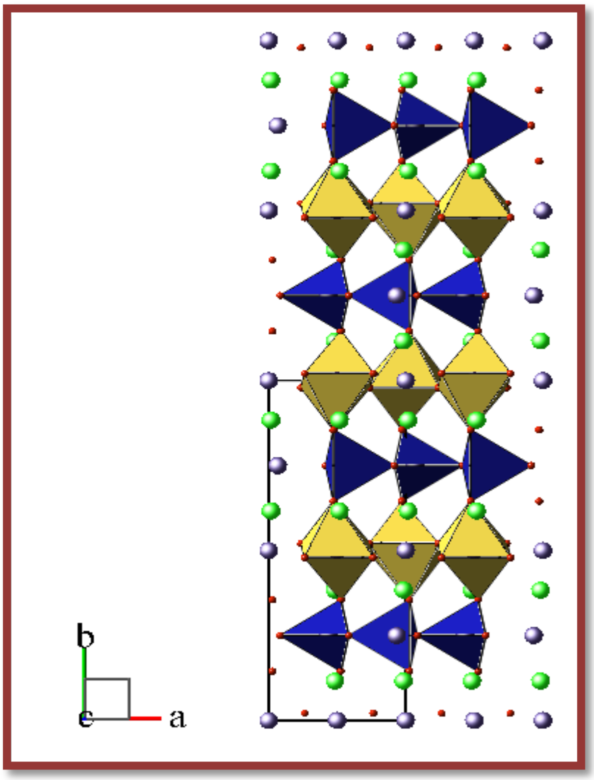

**الشكل(III-15):** توضيح التناوب (...TOT'O) على طول المحور b.



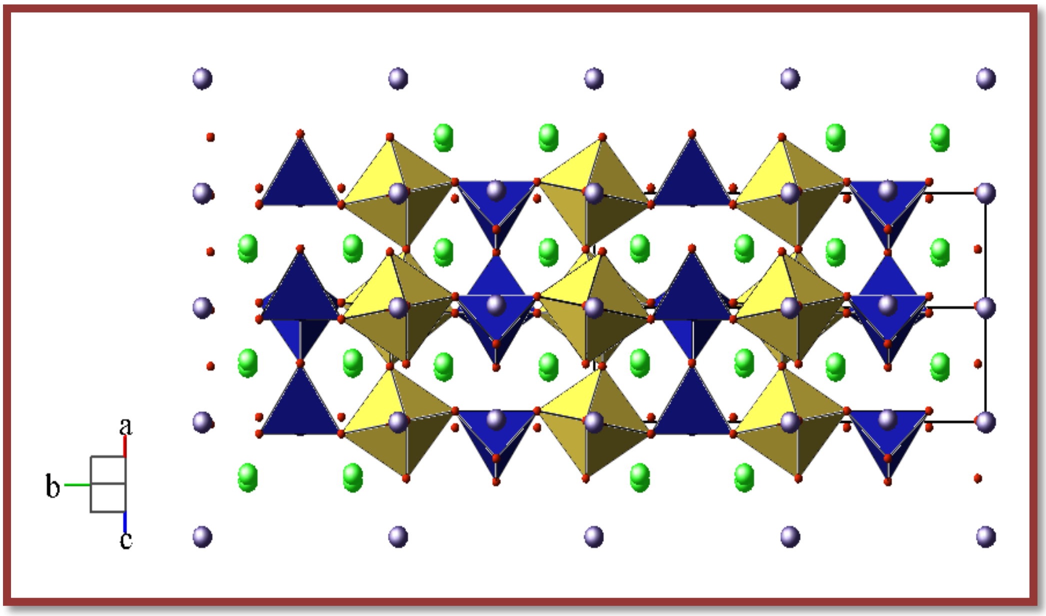

(a)




(b)




(c)




(d)

**الشكل(16-III):** شكل المجسمات رباعيات و ثمانيات الأوجه لـ $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

(a) في المستوي (bc).

(b) في المستوي (ac).

(c) في المستوي (ab).

(d) في مظهر جانبي.

## III-6. دراسة إمكانية النقل الأيوني في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

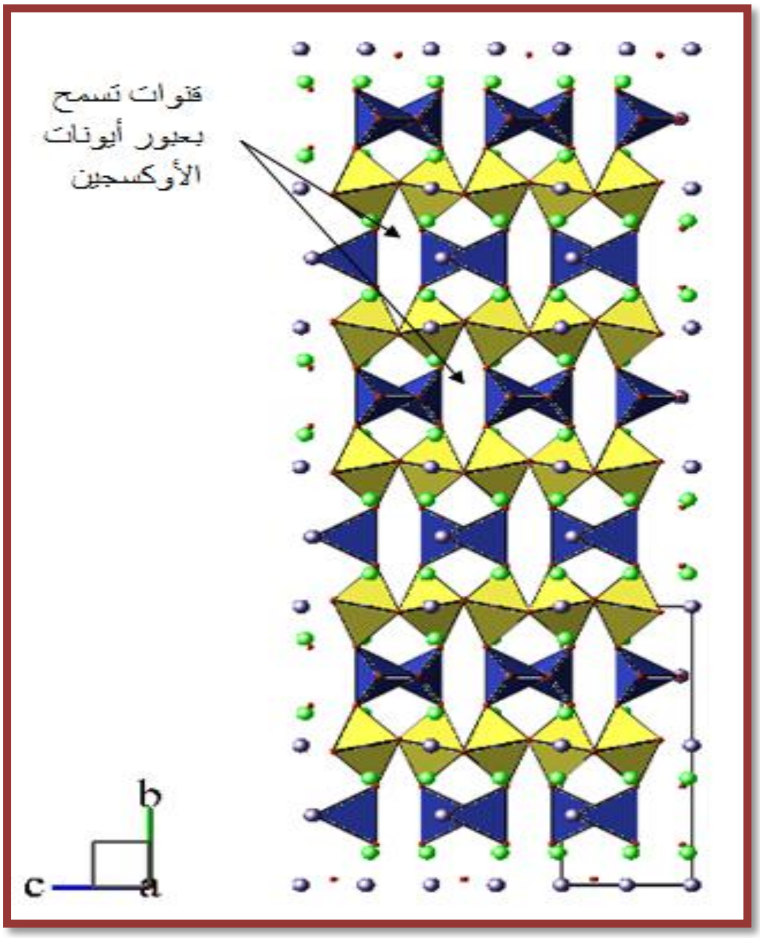
لقد تم التطرق في الفصل الأول إلى إعطاء لمحة بسيطة عن النقل الأيوني في مركبات البرونمليريت، و لكن قبل أن نفهم كيفية حدوثها في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، سنتعرف أولاً على النقل الأيوني بصفة أدق؛ و الأيونات المقصودة هنا هي أيونات الأوكسجين ($O^{2-}$).

تعتبر هذه الظاهرة خاصية مهمة للمواد الصلبة حيث يحدث فيها تدفق للتيار من خلال حركة أيونات الأكسيد عبر الشبكة البلورية نتيجة قفزها بتنشيط حراري من موقع معين داخل الشبكة إلى موقع آخر مع إنجراف مفروض في إتجاه الحقل الكهربائي، و بالتالي تعتمد الناقلية الأيونية على شدة الحرارة، و لكن في درجات الحرارة العالية يمكن أن تكون قريبة من $1S.cm^{-1}$ و هي تضاهي قيم الناقلية الأيونية الموجودة في إلكتروليت السائل، و لهذا السبب تعمل خلايا SOFC في درجات حرارة عالية جدًا بغية توفير هذه الناقلية. فمن الواضح أنه لابد أن تحوي بلورة الأكسيد الصلب على مواقع غير مشغولة مساوية لتلك التي تحتلها أيونات الأوكسجين في الشبكة، كما يجب أن تكون الطاقة التي تنطوي عليها عملية الهجرة من أحد المواقع إلى موقع مكافئ غير مشغول صغيرة (أقل من 1eV).

لذلك تجرى حاليا عمليات البحوث لمحاولة إيجاد أكاسيد ذات ناقلية أيونية جيدة عند درجات حرارة معتدلة و كما أشرنا من قبل تم إكتشاف مركبات البرونمليريت التي يندرج ضمنها المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و التي تمتاز عموما بناقلية أيونية جيدة في درجات حرارة معتدلة، و لكن الجدل القائم هنا هو كيفية مرور أيونات الأوكسجين عبر الشبكة البلورية لهذه المركبات، و توجد عدة إقتراحات و تفسيرات لهذه الظاهرة التي لازالت لحد الآن تثير فضول العديد من الباحثين و العلماء، و لكن هناك إحتمالين أكثر وضوحا و تأييدًا من طرف أصحاب الإختصاص ألا و هما:

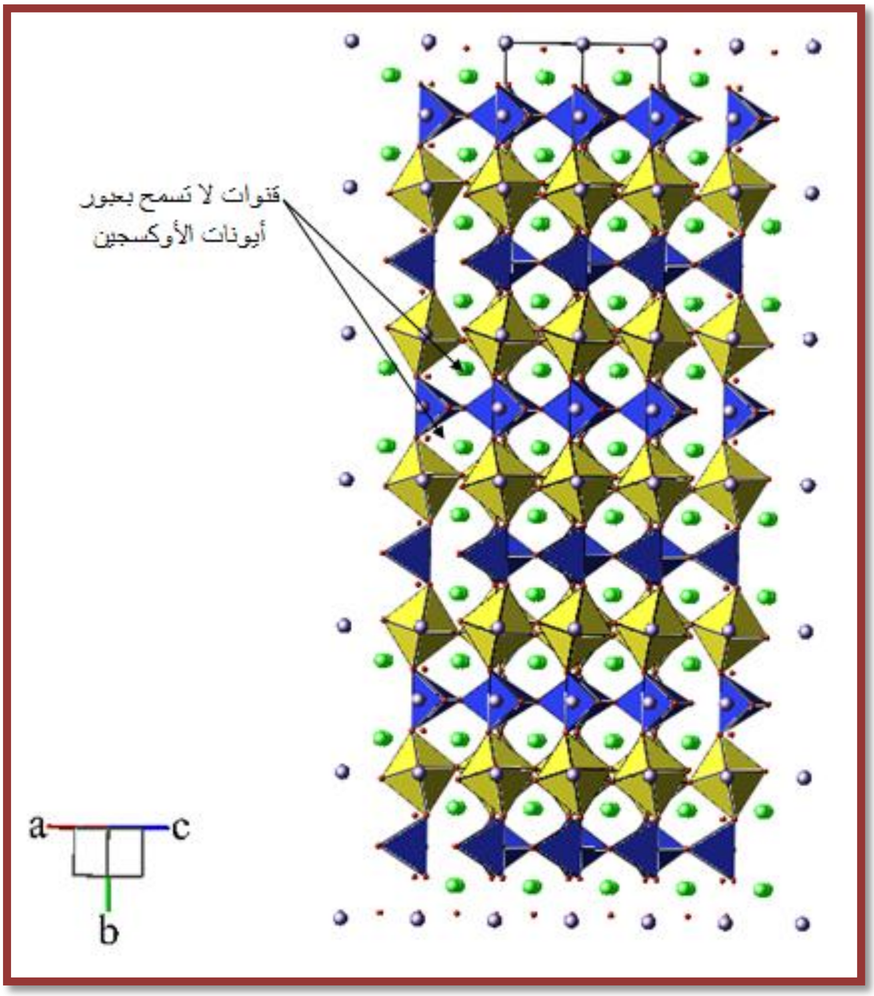
- الإحتمال الأول: هو إحتمال وجود قنوات داخل البنية البلورية و هذا في حالة إذ كان مركب البرونمليريت أحادي الطور.
- الإحتمال الثاني: في حالة إذا كان المركب متعدد الأطوار فعلينا دراسة إمكانية النقل الأيوني داخل البنية البلورية من خلال الفجوات الموجودة بين الحبيبات أي حدود الحبيبات (Les joints de grains) [13].

و بما أن المركب المدروس هو مركب أحادي الطور فإن الإحتمال الأول هو مرجح في هذه الحالة، و هذا ما ظهر فعلا بعد رسمنا للبينة البلورية للعينة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في ثلاثة أبعاد (3D) بتمثيل متعددات الأسطح، حيث ظهرت قنوات واضحة تسمح بعبور الأيونات من جهة المستوي (bc) ممتدة على طول المحور a كما هو موضح في الشكل (III-17)، حيث تبدو هذه القنوات سداسية الشكل محاطة بأربع مجسمات ثمانية الأسطح و مجسمين رباعيي الأسطح.




**الشكل(III-17):** توضيح القنوات التي تسمح بعبور أيونات الأوكسجين على طول المحورa.

أما الشكل (III-18) فهو يمثل شكل جانبي (ثلاثي الأبعاد) للبنية البلورية و هي تحوي ثقوب غير قابلة لعبور أيونات الأوكسجين بل مشغولة من طرف ذرات السترونشيوم و الكالسيوم (Sr، Ca).




**الشكل(III-18):** توضيح القنوات التي لا تسمح بعبور أيونات الأوكسجين.

## الخـاتمة:

لقد تم الإرتكاز في هذه الدراسة على تحضير عينة من مركب البرونمليريت $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ لتتم دِراستها بواسطة إنعراج الأشعة السينية بالإعتماد على جهاز الإنعراج الآلي الذي يكون موصول بجهاز الكمبيوتر المقرون بنظام يسمح بعرض النتائج تلقائيا ليتم معالجة النتائج المتحصل عليها بواسطة برنامج "Rex- Powder diffraction" الذي يستعمل طريقة "Rietveld" لتحسين، حيث تم إستنتاج أن المركب يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma، و كذلك تم تحديد وسائط البنيوية للبرونمليريت المدروس حيث وجدنا a=5.4415 Å، b=14.8384 Å و c=5.6130 Å و المواقع الذرية للعناصر المكونة له الشيء الذي سمح لنا بإنشاء البنية البلورية بالإستعانة ببرنامج لرسم البُنى البلورية (BS-1.80beta) و من ثم وصفها، و من خلال الرسم قمنا بدراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و تحديد القنوات الموجودة داخل بنيته البلورية التي تسمح بعبور أيونات الأوكسجين.

# مراجع الفصل الثالث

# مراجع الفصل الثالث

[1] J. Rodríguez, Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", 55-69.

[2] Petricek, V. Dusek, M. & Palatinus, L. crystallographic computing system JANA2006: general features. z. kristallogr. 229(5), 345-352 (2014).

[3] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction", IUCr: Newsletter of the CPD.

[4] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, rex: "a computer program for structural analysis using powder diffraction data", j. appl. cryst. (2009) 42, 538-539.1:14-15 (1999).

[5] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الإمتصاص ما تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر ورقلة، الجزائر (2012).

[6] M. S. MAHBOUB, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie raman des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ ($\delta$ =0, 0.5)", Thèse doctorat, Université mentouri, Constantine, Algérie (2012).

[7] M. Velazque, "Croissance cristalline, magnétisme critique et magnétorésistance colossale dans les manganites à structure Ruddlen-Popper $La_{1.2}(Sr,Ca)_{1.8}Mn_2O_7$", thése docteur, université Paris XI ufr scientifique d'orsay (2001).

[8] Bruce Manning, Andrew Ichimura, "Bruker D8 ADVANCE Powder XRD Instrument Manual and Standard Operating Procedure (SOP)", San Francisco State University ( 2006).

[9] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, and S. Hull, "NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF $Ca_2Fe_2O_5$", Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, pp. 303–314 (1999).

[10] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", mémoire magister en chimie, université mentouri Constantine, Algérie (2010).

[11] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de $SrCoO_{2.5+\delta}$

et $La_2CoO_{4.0+\delta}$ étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", thèse de doctorat, université de Rennes1, France (2003).

[12] t. c. ozawaan and sung j. kang, "balls & sticks: easy-to-use structure visualization and animation creating program" j. appl. cryst. 37, 679 (2004).

[13] س. تامة، "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على مسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).

# الخاتمة العامة

# خـــاتمة عـامة

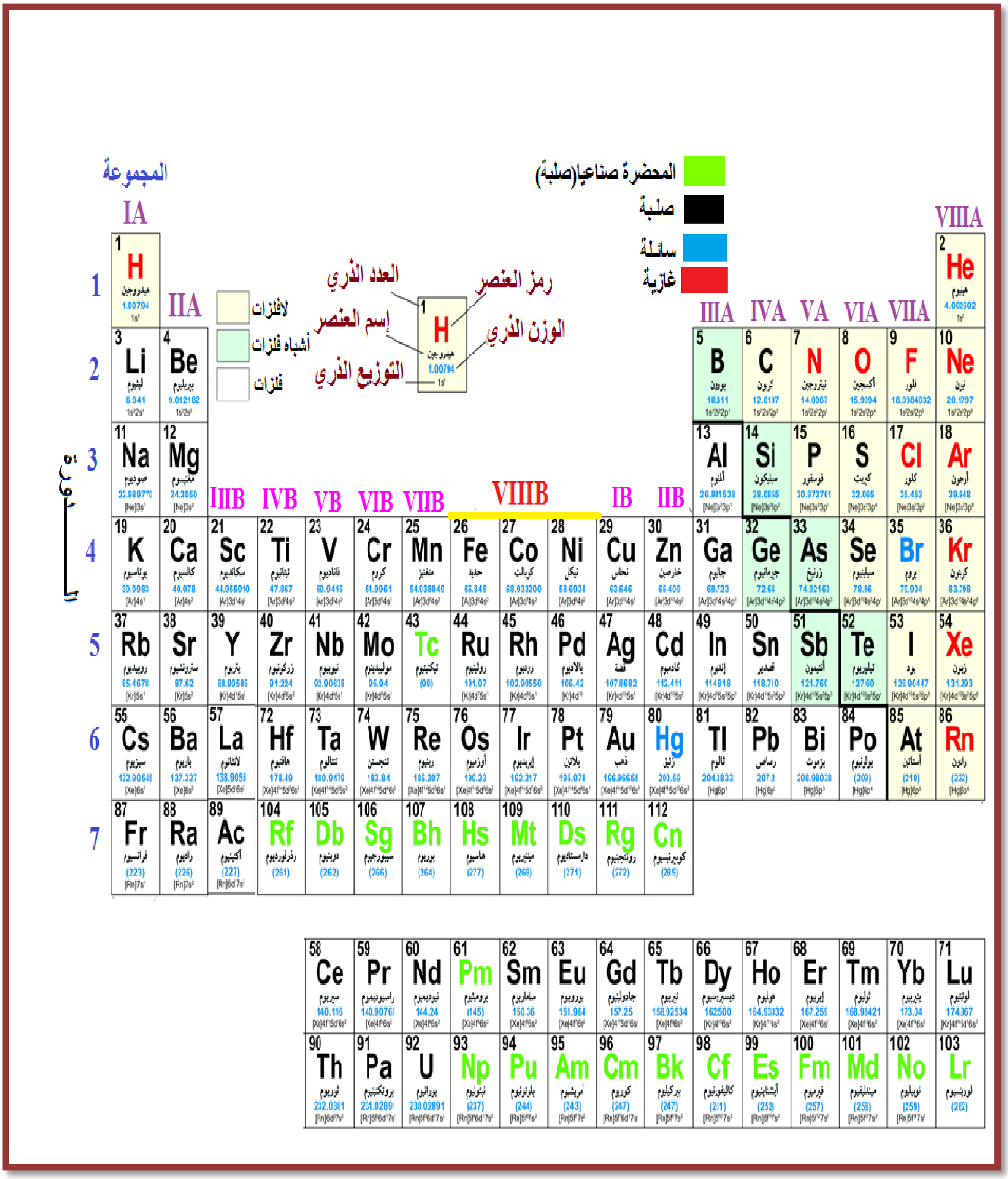
مازالت تكنولوجيا الطاقة البديلة في مراحلها الأولى و ما زال العالم يلتمس طرق لبحث عن أفضل الوسائل و التقنيات، و ذلك لإعطاء نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات و التطبيقات و من ضمن مجالات الطاقة المتجددة خلايا الوقود ذات الإلكتروليت الصلب (SOFC)، و يرجع الفضل في إعطاء النتائج الملموسة إلى تَعدد و تطور تقنيات الكشف عن البنيات البلورية، و تُعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من أبرز التقنيات في تحديد البنى البلورية لمختلف المواد.

فلقد تم التطرق في هذه الدراسة إلى كل ما يحيط بهذه المذكرة، بدايةً تم التطرق إلى مركبات البروفسكيت ذات الصيغة العامة $ABO_3$ و التي تتميز ببنية مكعبة و بتتالي لطبقات ثمانيات الأسطح (Octaèdres)، و بإزالة ثلث أوكسجين بالتناوب من طبقات ثماني الأسطح لها في الإتجاه البلوري $[110]_{cub}$ نحصل على بنية البرونمليريت. فهذه البنية تتشكل من تناوب طبقات ثمانيات الأسطح $BO_6$ مع رباعيات الأسطح $BO_4$ و تتبلور هذه الأخيرة في إحدى الزمر الفضائية التالية: Pnma، I2mb أو Imma في النظام المعيني المستقيم (Orthorhombique). و من أهم التقنيات و الطرق التجريبية التي تم إستعمالها في هذه الدراسة: أولاً مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) و هذا من أجل معرفة نسب العناصر المتواجدة في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$؛ و هي تقنية تحليلية تقوم بتحديد التركيب الذري للمادة، وأيضا لا تحدد نسبة تواجد الأوكسجين بالضبط في مركبات المدروسة و هو أمر ضروري في تطبيقات SOFC و تتأثر دقته بعدة عوامل و من أهمها طبيعة العينة. ثانيا تم التطرق إلى تقنية إنعراج الأشعة السينية؛ حيث تعتبر من أجود طرق التحليل في العالم منذ سنة 1980م و هي الثانية إستعمالا بعد طريقة الرنين المغناطيسي (RMN)، حيث تُستعمل تقنية إنعراج الأشعة السينية من البلورات الصلبة بنوعيها الأحادية منها و المساحيق، و هذه الأخيرة تم الإعتماد عليها في تحديد البنية البلورية للمركب المدروس في هذه الأطروحة ألا و هو $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$؛ و ذلك بتحضير عينة من مسحوق $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بطريقة فرن المرآة (Le four à image) و من ثُّم وضعها في جهاز الإنعراج الآلي لتسجيل البيانات و عرضها في شكل مخطط للإنعراج لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات بواسطة برنامج المحاكاة "Rex-Powder diffraction" الذي يعمل بطريقة التحسين لـ"Rietveld". و من أهم النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة أولاً تحديد البنية البلورية للمركب$Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ الذي يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma في نظام المعيني المستقيم (Orthorhombic)، و بالإضافة إلى ذلك تم تحديد الوسائط الشبكية له a =5.4415 Å، b= 14.8384 Å و c=5.6130 Å و تَموقع الذرات في المركب المذكور آنفا، و هذه النتائج الأخيرة تم توظيفها في برنامج BS-1.80 beta الخاص برسم البنيات البلورية، حيث تم التحصل على شكل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركب المدروس و بتكرارها على الأبعاد الثلاث (3D) تم إيجاد الشكل العام للبنية البلورية للعينة المدروسة، و أيضا تم تبيين كيفية تشكل المجسمات رباعية الأوجه و ثمانية الأوجه في كامل البنية البلورية و إرتباطها و تناظرها داخل الشبكة البلورية، و التي أظهرت لنا قنوات على طول المحور a تسمح بعبور أيونات الأوكسجين مما سمح لنا بإعطاء تفسير لظاهرة النقل الأيوني في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ كإحتمال يبقى قيد الدراسة إلى غاية إثباته تجريبيا. و هذا يستدعي مواصلة البحث لإثبات أو نفي ذلك.

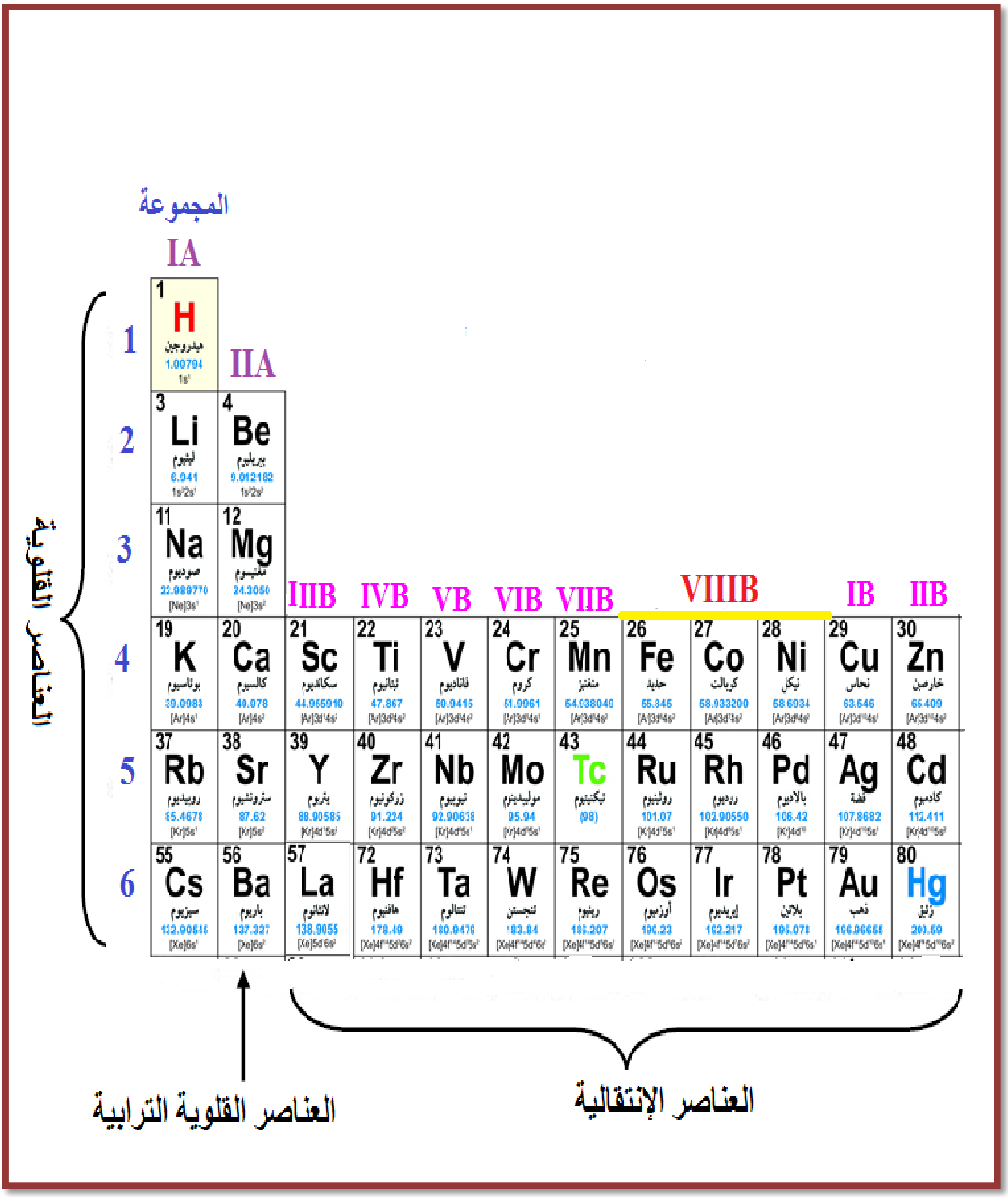
و كنظرة مستقبلية نأمل العمل بتقنية إنعراج النيوترونات على البلورات (المساحيق) لإعطاء نتائج أدق، و أيضا مواصلة البحث في هذا المجال من أجل الحصول على مجموعة أفضل و أوسع من الأكاسيد البلورية المتاحة للإستعمال في الكتروليت خلايا وقود الأكاسيد الصلبة (SOFCs).

# الملاحق

## الملـــحق A:




**الشكل(1-A)**: الجدول الدوري للعناصر الكيميائية لمندلييف[1].




**الشكل(2-A):** شكل توضيحي لأماكن تواجد بعض المجموعات العناصر الكيميائية في الجدول الدوري لمندلييف [1].

## الملـحق B:

**الجدول(1-B):** ملف A.S.T.M لمركب فلوريد الباريوم (Barium Fluoride) [2].

| 04-0452 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **$BaF_2$**<br>**Barium Fluoride** | **d (Å)** | **I** | **h** | **K** | **l** |
| | 3.579 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| | 3.100 | 30 | 2 | 0 | 0 |
| | 2.193 | 79 | 2 | 2 | 0 |
| | 1.870 | 51 | 3 | 1 | 1 |
| **Rad.: $Cu_{ka1}$ I: 1.5406 Filter: Ni d-sp:**<br><br>**Cut Off: Int.: Diffract. I/Icor.: 3.00**<br>**Ref.: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ., 539,I,70(1953)** | 1.790 | 3 | 2 | 2 | 2 |
| | 1.550 | 6 | 4 | 0 | 0 |
| | 1.423 | 13 | 3 | 3 | 1 |
| | 1.386 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| | 1.266 | 14 | 4 | 2 | 2 |
| | 1.1933 | 6 | 5 | 1 | 1 |
| **Sys. : Cubic S.G. : Fm3m (225)**<br><br>**a = 4.01270 b : c : A : C :**<br>**a : b : g: Z : 4 mp :**<br>**Ref. : Ibid**<br>**Dx : 4.886 Dm : SS/FOM : $F_{21}$=8 4(.01119,21)** | 1.0959 | 2 | 4 | 4 | 0 |
| | 1.0481 | 6 | 5 | 3 | 1 |
| | 1.0332 | <1 | 6 | 0 | 0 |
| | 0.9803 | 2 | 6 | 2 | 0 |
| | 0.9455 | 1 | 5 | 3 | 3 |
| | 0.9347 | 3 | 6 | 2 | 2 |
| | 0.8948 | 1 | 4 | 4 | 4 |
| | 0.8682 | 4 | 5 | 5 | 1 |
| **Color : Colorless**<br>**Sample specially purified by mallinckrodt.**<br>**CAS#:7787-32-8**<br>**Fluorite group, fluorite subgroup. PSC: cF12.To replace 1-533,**<br>**Mwt: 175.33, Volume [CD]: 238.34** | 0.8599 | 1 | 6 | 4 | 0 |
| | 0.8285 | 5 | 6 | 4 | 2 |
| | 0.8072 | 6 | 7 | 3 | 1 |

# الملـحـق C:

## 1. طريقة Rietveld:

تعتبر طريقة ريتفيلد (Rietveld) من أهم الطرق في تحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية، و هذه الطريقة تم وضعها سنة 1969م من طرف العالم ريتفيلد من خلال مقالته في تحسين نتائج البنية، و قد كانت في البداية أصلا لغاية تحليل حيود النيوترونات. و في عام 1977م تم تطبيقها من قبل Taylor و Malmros و ذلك على نطاق واسع لبيانات إنعراج الأشعة السينية، حيث تعد من الإجراءات الأكثر فعالية لتحليل المخططات البيانية من إنعراج الأشعة السينية أو حيود النيوترونات من المساحيق، و يمكن إستخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد.

تعتمد هذه الطريقة في تحليلها على الفرق بين المخطط النظري و التجريبي المتحصل عليه من نتائج الإنعراج، حيث يتم فيها مراعاة معامل التوافق GoF لمراقبة جودة التحسين، و لكي يتحقق التوافق يجب أن يتقارب هذا المعامل من الواحد الصحيح. و يمكن كتابة العلاقة النظرية لمعامل التوافق بالشكل التالي:

$$(\mathrm{GoF})^2=\left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2 = \left[\frac{\sum_N w_i\left[y_{obs_i}-y_{calc_i}\right]^2}{N-P-C}\right] \tag{1}$$

حيث:

$R_{wp}$: R-weighted pattern.

$R_{exp}$: R-expected pattern.

تُعطى علاقتهما كما يلي:

$$R_{wp}\ (\%) =100.\left[\frac{\sum_i w_i\left(y_{obs_i}-y_{calc_i}\right)^2}{\sum_i w_i\left(y_{obs_i}\right)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

$$R_{exp}\ (\%)=100.\left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i\left(y_{obs_i}\right)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

هناك كذلك المعامل Rp (R- pattern) الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$R_p\ (\%)=100.\left[\frac{\sum_i\left|y_{obs_i}-y_{calc_i}\right|}{\sum_i y_{obs_i}}\right] \tag{4}$$

في العلاقات السابقة نعرف مايلي:

- $w_i$: الوزن الإحصائي.
- $y_{obs_i}$ و $y_{calc_i}$ : الشدة الملاحظة (التجريبية) و الحسابية (النظرية) الموافقة للموضع i على التوالي.
- عدد درجات الحرية (N: عدد نقاط الجزء المكرر من الرسم البياني، P: عدد الوسائط المحسنة و C عدد القيود المطبقة على الوسائط المحسنة) [3- 6].

# مراجع الملاحق

# مراجع الملاحق


[1] http://www.nokiamoon.com/vb/showthread.php.

[2] http://ressources.univlemans.fr/acceslibre/um/pedago/chimie/01/deug/chim 210b/baf2.html.

[3] m. bieringer, " neutron powder diffraction", 10th canadian neutron summer school, university of manitoba, june (2009).

[4] A. Bouhali, "synthèse caractérisation et etude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de strontium", mémoire magister en chimie, université mentouri, Constantine, Algérie (2005).

[5] S. Benmokhtar, "Affinements méthode de Rietveld (Fullprof)", université Hessa II – Mohamedia Ben M'sik (2010).

[6] L. Lutterotti, "Introduction to diffraction and the Rietveld method", labortoritio en etecnologia scienza dei materiali (2012).

## الملخص

يقدم هذا العمل دراسة حول تحديد البنية البلورية لمركب البرونمليريت $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية على عينة من مسحوق محضر بطريقة "فرن المرآة" عند درجة حرارة 1600°C. لقد تمت معالجة مخطط الإنعراج المتحصل عليه من جهاز الإنعراج الآلي بإستعمال برنامج المحاكاة "Rex-Powder diffraction" و هذا بالإستعانة بطريقة التحسين لـ "Rietveld". توصلنا إلى أن المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ يتبلور في النظام المعيني المستقيم (Orthorhombique) في الزمرة الفضائية Pnma التي تتميز بإنتظام بنيوي، و بالإضافة إلى ذلك تم تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للبرونمليريت ألا و هي: a= 5.4415 Å، b= 14.8384 Å و c=5.6130 Å و المواقع الذرية المكونة له. إن هذه النتائج الأخيرة تم توظيفها في برنامج "BS-1.80 beta" لرسم البنية البلورية، حيث تم التحصل على شكل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركب. لقد وجدنا أن البنية البلورية لهذا المركب تتكون من طبقات متناوبة من رباعيات الأسطح $FeO_4$ و ثمانيات الأسطح $FeO_6$ على طول المحور b مرتبطة بالرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين. تتوضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة ممتدة على طول المحور a، يمكننا من خلالها أن نتوقع إحتمالية النقل الأيوني الجيد في هذا المركب.

**كلمات مفتاحية:** البرونمليريت، $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، Rex-Powder diffraction، طريقة التحسين لـ Rietveld، إنعراج الأشعة السينية على المسحوق، BS-1.80 beta.



## Résumé

Ce travail présente une étude sur la détermination de la structure cristalline du composé Brownmillerite $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ via la technique de la diffraction des rayons X sur poudre. L'échantillon a été préparé par la méthode de "Four à image" où la température de préparation atteint 1600 °C. Le diffractogramme a été traité en utilisant le logiciel "Rex-Powder diffraction" basé sur l'affinement "Rietveld". On a trouvé que le composé $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ se cristallise dans le groupe d'espace Orthorhombique Pnma. Le résultat final de l'affinement nous a donné les paramétres de maille: a=5.4415 Å, b= 14.8384 Å et c= 5.3160 Å. Les résultats obtenues ont été utilisés dans le programme de BS-1.80 beta afin de dessiner la structure cristalline. Le composé $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ est constitué par des couches alternées de tétraèdres $FeO_4$ et octaèdres $FeO_6$ tout au long de l'axe b, liés par les sommets qui sont occupés par les atomes d'oxygène. Ces polyèdres forment de canaux prolongés le long de l'axe a. Donc, on peut prévoir la probabilité de la bonne conductivité ionique dans ce composé.

**Les mots clés:** Brownmillerite, $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$, Rex-Powder diffraction, Affinement Rietveld, Diffraction des rayons X sur poudres, BS-1.80 beta.