



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال علوم المادة

تخصص فيزياء إشعاعات

من اعداد: زروق منال – بن عيسى كوثر

الموضوع

دراسة تأثير التطعيم بالحديد على الخواص البنيوية والبصرية
للمركب $La_2 Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ المحضر بطريقة صولجل

نوقش يوم : 2026 /06 /06

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة

| | | | |
|--------|-----------------------|------------------|-------------|
| رئيسا | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ تعليم عالي | ديلمي سامية |
| مناقشا | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ محاضر (أ) | باقي محمد |
| مؤطرا | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ محاضر (أ) | ريحة غاني |

الموسم الدراسي : 2026 / 2025

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" إهداء منال "

.من قال أنا لها "نالها" وأنا لها إن ابنت رغما عنها أتيت بها

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان مخفوفًا بالتسهيلات

.لكنني فعلتها ونلتها

...إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل

من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة دعمي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي

...بعد الله

...إلى فخري واعتزازي أبي

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضني قلبا قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى القلب

الحنون

والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سر قوتي ونجاحي

...امي

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا لي يناييع ارتوي منها إلى خيرة

أيامي وصوفتها إلى قرّة عيني ... إخوتي

إلى من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق... لأصحاب الشدائد والأزمات

إلى من أفاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيت

ها أنا اليوم أكملت وأتممت أول ثمراته بفضلته سبحانه وتعالى فالحمد لله على ما وهب

" إهداء كوثر "

الحمد لله حباً وشكراً وامتناناً على البدء والختام

ما أنا اليوم إلا نتاج لحظاتي الأخيرة في هذا الطريق أهدي بكل حب تخرجي إلى نفسي القوية التي
تحملت كل العثرات رغم الصعوبات.

وإلى من أحمل اسمه بكل فخر إلى من زرع في طموحاً لا يحده سقف،

بابا الغالي

أهديك ثمرة غرسك التي أينعت بفضل الله ثم بفضلك.

وإلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها، التي كانت دعواتها في جوف الليل سباجاً يحميني أهدي هذا
الجهد المتواضع تقديراً لقلبك الطاهر

. والدتي الغالية

إلى ولدي وابنتي نور حياتي وسندي في هذه الدنيا وقوة عزمي، أهديكما ثمرة هذا الجهد، راجية أن
يكون نجاحي مصدر فخر لكما ودافعا لتحقيق أحلامكما.

إلى شريك حياتي وزوجي العزيز أهديك هذا الانجاز الذي كان لدعمك وصبرك ومساندتك الفضل
الكبير في تحقيقه شكراً لأنك كنت السند والعون في كل خطوة.

إلى رفقاء الدرب، إخوتي وأصدقائي، وإلى الذين ساندوني في لحظات الضيق، إليكم جميعاً هذا
التخرج.

لم يكن نجاحي يوماً بل كان ثمرة دعاء وصبر وتشجيع لا ينسى فهذا النجاح يحمل أسماءكم قبل اسمي،
وفخركم قبل فرحي.

" شكر وتقدير "

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

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

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

"LEVRES" كما نتقدم بالشكر لطاقم مخبر استغلال وتتمين مصادر الطاقة الصخرافية بجامعة الوادي، كما لا ننسى أن نتقدم بالشكر الكبير لمدير المخبر الأستاذ "محبوب محمد الصادق" لتوفير الجو الملائم والإمكانيات اللازمة لإتمام هذا العمل، وكذلك نتقدم بالشكر إلى المهندس "القدة عثمان" على المساعدات التي قدمها لنا خلال مدة قيامنا بإنجاز البحث في المخبر.

وأخص بالشكر لدكتورين "غوقالي مبروك وميموني مراد" على مساهمتهما في ترقية هذا العمل، وسعيهما الدائم في مد العون من نصح وإرشاد.

كما نتقدم بالشكر لطاقم مخبر الكيمياء بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي وأخص بالذكر الدكتورة "حفيظة ترعة" على ما قدمته لنا من مساعدة.

كما نتقدم بالشكر والتقدير لجميع طاقم كلية العلوم الدقيقة ودفعة فيزياء اشعاعات 2026 وكل من كانت له بصمة أو فكرة وضعها معنا في هذه المذكرة.

ونرجو من المولى عز وجل أن نكون من العارفين لناس فضلهم وأن يمكننا من رد جميلهم، وما توفيقنا إلا بالله.

فهرس المحتويات

01 المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول البيروفسكايت

05 1-I-تمهيد

05 2-I-2-بنية البروفسكايت

05 1-2-I-نبذة تاريخية

06 2-2-I-وصف بنية البروفسكايت

08 3-2-I-أنواع البيروفسكايت

08 4-2-I-شروط استقرار بنية البيروفسكايت

12 5-2-I-المركبات المشتقة من البيروفسكات

13 3-I-البيروفسكايت الثنائية (Double Perovskites)

13 1-3-I-مفهوم نشأت البيروفسكايت الثنائية

14 2-3-I-أنماط البيروفسكايت الثنائية و توزيع الكاتيونات

15 3-3-I-معايير استقرار البيروفسكايت الثنائية

18 4-I-خصائص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت

19 5-I-تطبيقات البيروفسكايت

20 8-2-I-الخلاصة

الفصل الثاني: الطرق والتقنيات المستعملة

27 1-II-مقدمة

27 2-II-الأشعة السينية

27 1-2-II-نبذة تاريخية

27 2-2-II-طبيعة الأشعة السينية

28 3-2-II-طرق إنتاجها

28 1-3-2-II-توليد الأشعة السينية من أنبوبة كوليديج

31 2-II-2-3-إنتاج الأشعة السينية على البلورات

31 2-II-2-3-أ- مفهوم الانعراج

31 2-II-2-3-ب- المستويات الشبكية

32 2-II-2-3-ج- الشبكات البلورية

32 2-II-2-3-د- قانون براغ (وليام هنري براغ)

34 3-II-الطرق التجريبية لتسجيل شكل الانعراج

34 1-3-II-الطرق التجريبية لانعراج الأشعة (الأمواج) على البلورات

35 2-3-II-طريقة ديبياي-شيرر (Debye-Scherrer Method)

35 3-3-II-جهاز الانعراج الأشعة السينية الآلي

36 4-II-برامج وطرق معالجة معطيات انعراج الأشعة السينية (XRD)

36 1-4-II-طريقة Rietveld

| | |
|----|------------------------------------------------------------------------|
| 38 |2-4-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR Spectroscopy) |
| 40 |1-2-4-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR |
| 40 |2-2-4-II مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR |
| 41 |5-II التكامل بين تقنيتي FTIR وXRD |
| 41 |6-II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) |
| 42 |1-6-II تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية (UV_Visible) |
| 42 |2-6-II مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) |
| 42 |3-6-II مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية |
| 43 |7-II الخلاصة |

الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$

| | |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 49 |1-III المقدمة |
| 49 |2-III الطريقة التجريبية المتبعة في تحضير العينات |
| 50 |3-III المواد الأولية والأدوات المستعملة في التحضير |
| 50 |1-3-III المواد المستعملة في تحضير العينات |
| 51 |2-3-III خطوات تحضير العينات بطريقة المحلول -هلام |
| 55 |4-III نتائج ومناقشة دراسة البنية البلورية باستخدام حيود الأشعة السينية XRD |
| 55 |1-4-III توصيف العينات بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) |
| 55 |2-4-III المخططات انعراج الأشعة السينية |
| 57 |3-4-III معالجة البيانات |
| 57 |4-4-III تحسين نتائج الانعراج بطريقة Rietveld |
| 57 |5-4-III تحسين أنماط XRD للمركبات $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ $0 \leq X \leq 0.20$ |
| 58 |1-5-4-III المركب $\text{La}_2\text{Cu}_1\text{MnO}_6$ ($X=0$) |
| 59 |2-5-4-III المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_6$ ($X=0.05$) |
| 60 |3-5-4-III المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_3\text{O}_6$ ($X=0.1$) |
| 61 |4-5-4-III المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{MnO}_6$ ($X=0.15$) |
| 62 |5-5-4-III المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ ($X=0.2$) |
| 64 |6-III دراسة تأثير التطعيم في المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ |
| 65 |7-III تحديد حجم الحبيبات للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ |
| 68 |8-III دراسة وتحليل نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمركبات المحضرة |
| 69 |9-III دراسة ومناقشة نتائج قياسات UV-Visible |
| 69 |1-9-III الفاصل الطاقوي Eg |
| 72 |10-III الخلاصة |
| 75 |الخاتمة العامة |
| 77 |الملاحق |

فهرس الأشكال

| الصفحة | عنوان الشكل | ترتيب الشكل |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| الفصل الأول | | |
| 05 | بيروفسكايت تيتانيات الكالسيوم (CaTiO ₃). | (1-I) |
| 05 | العالم غوستاف روز. | (2-I) |
| 06 | بنية المكعب المثالي للبيروفسكايت والتي تتشكل من ثماني وجوه (BX ₆). | (3-I) |
| 07 | بنية البيروفسكايت بطريقة (a) ذرات A تقع في الأصل (0,0,0). (b) ذرات B تقع في الأصل (0,0,0). | (4-I) |
| 08 | بعض المعادن المميزة للموضعين A وB في بنية البروفسكايت. | (5-I) |
| 09 | ابعاد خلية البيروفسكايت المكعبة ABO ₃ . | (6-I) |
| 11 | دوران المجسم ثماني الوجوه في البيروفسكايت. | (7-I) |
| 12 | مشتقات البنية البيروفسكايتية. | (8-I) |
| 14 | بنية ثنائي البيروفسكايت A ₂ BB'O ₆ . | (9-I) |
| الفصل الثاني | | |
| 28 | طيف الموجات الكهرومغناطيسية | (1-II) |
| 29 | صورة حقيقية لأنبوب كوليديج | (2-II) |
| 29 | مخطط تخطيطي لأنبوب توليد الأشعة السينية | (3-II) |
| 30 | المفهوم الفيزيائي لتشكل الأشعة المستمرة | (4-II) |
| 30 | المفهوم الفيزيائي لتشكل الأشعة المميزة | (5-II) |
| 31 | مبدأ تداخل الموجات الضوئية | (6-II) |
| 31 | تصنيف شبكات برافيه ضمن الأنظمة البلورية السبعة | (7-II) |
| 32 | تصنيف الشبكات البلورية حسب برافيه | (8-II) |
| 33 | شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ | (9-II) |
| 34 | شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية | (10-II) |
| 35 | الترتيب العملي لطريقة المسحوق ومخطط يوضح الكاميرا ونموذج انعراج | (11-II) |
| 36 | مخطط تخطيطي لجهاز انعراج الأشعة السينية الآلي | (12-II) |
| 37 | مقارنة بين مخطط انعراج التجريبي والمخطط المحسوب بطريقة ريتفيلد | (13-II) |
| 38 | تقسيم نطاق الأشعة تحت الحمراء ضمن الطيف الكهرومغناطيسي | (14-II) |
| 39 | الأنماط الرئيسية للاهتزازات الجزيئية في مطيافية FTIR | (15-II) |
| 39 | تمثيل تخطيطي لامتماص الأشعة تحت الحمراء بواسطة جزيء الماء | (16-II) |
| 40 | بصمة الأشعة تحت الحمراء لجزيئات الماء | (17-II) |

| | | |
|----|-------------------------------------------------------------------|----------|
| 40 | امتصاص الأشعة تحت الحمراء | (18-II) |
| 41 | مخطط تخطيطي لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) | (19-II) |
| 43 | رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية | (20- II) |

الفصل الثالث

| | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 51 | توضيح مراحل الخطوة الأولى. | (1-III) |
| 52 | مراحل الكلسنة. | (2-III) |
| 53 | مراحل تشكل الأقراص. | (3-III) |
| 54 | مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات. | (4-III) |
| 55 | جهاز الانعراج الالي من النوع <i>PROTO AXRD Benchtop</i> . | (5-III) |
| 56 | مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول الهلام عند 800°C . | (6-III) |
| 58 | تحسين ريتفيلد لنمط انعراج الأشعة السينية للمركب: $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$. | (7-III) |
| 59 | تحسين ريتفيلد لنمط انعراج الأشعة السينية عند ($x=0.05$) | (8-III) |
| 60 | مقارنة المنحنيين التجريبي والنظري لانعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب عند ($x=0.1$). | (9-III) |
| 61 | مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند ($x=0.15$). | (10-III) |
| 63 | مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند ($x=0.2$). | (11-III) |
| 64 | تغير ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية البلورية بدلالة نسبة التطعيم x . | (12-III) |
| 67 | تأثير نسبة التطعيم على متوسط حجم الحبيبات. | (13-III) |
| 68 | منحنيات FTIR للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ عند نسب تطعيم ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). | (14-III) |
| 70 | منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$. | (15-III) |
| 71 | تطور فجوة الطاقة للمركبات المحضرة بدلالة نسبة التطعيم. | (16-III) |

فهرس الجداول

| الصفحة | عنوان الجدول | ترتيب الجدول |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| الفصل الأول | | |
| 10 | تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح. | (1-I) |
| 19 | خواص بعض المركبات البيروفسكايتية والتطبيقات الممكنة. | (2-I) |
| الفصل الثاني | | |
| 34 | جدول مقارنة بين انعراج البلورات الأحادية وانعراج المساحيق | (1-II) |
| الفصل الثالث | | |
| 50 | المواد الكيميائية المستعملة في تحضير العينات | (1-III) |
| 56 | المقارنة المحسوبة والتجريبية | (2-III) |
| 57 | قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة $P2_1/n$ | (3-III) |
| 58 | يمثل قيم عوامل الثقة الثوابت الشبكية الخاصة بعد عملية التحسين عند ($x=0$) | (4-III) |
| 59 | المواقع الذرية ومعاملات الإشغال والإزاحة الحرارية عند ($x = 0$) بعد اجراء عملية التحسين لزمرة $P2_1/n$ | (5-III) |
| 60 | ثوابت الشبكة البلورية وعوامل الجودة الناتجة عن تحسين ريتفيلد عند ($x=0.05$) | (6-III) |
| 60 | مواقع الذرات في المركب عند ($x=0.05$) بعد اجراء عملية التحسين لزمرة $P2_1/n$ | (7-III) |
| 61 | يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين عند ($x=0.1$) في الزمرة $P2_1/n$ | (8-III) |
| 61 | مواقع الذرات عند ($x=0.1$) بعد اجراء عملية التحسين للزمرة $P2_1/n$ | (9-III) |
| 62 | يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب ($x=0.15$) | (10-III) |
| 62 | مواقع الذرات في المركب ($x=0.15$) بعد اجراء عملية التحسين للزمرة $P2_1/n$ | (11-III) |
| 63 | مواقع الذرات عند ($x=0.2$) بعد اجراء عملية التحسين للزمرة $P2_1/n$ | (12-III) |
| 64 | يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين عند ($x=0.2$) في للزمرة $P2_1/n$ | (13-III) |
| 64 | ثوابت الشبكة وحجم الخلية البلورية للمركب $La_2Cu_1-xFe_xMnO_6$ عند مختلف قيم x | (14-III) |
| 66 | يوضح تأثير التطعيم على حجم الحبيبات | (15-III) |
| 71 | قيم فجوة الطاقة بدلالة نسبة التطعيم | (16-III) |

فهرس الرموز والمصطلحات

| الرموز | كاثيونات | B ،A، A'، B' |
|--------|---------------------------------------------------|------------------|
| | وسائط الشبكة البلورية [Å] | c ،b ،a |
| | نصف قطر الأيون A [Å] | r_A |
| | نصف القطر الايون B [Å]. | r_B |
| | نصف قطر الأيون O [Å]. | r_o |
| | نصف القطر الأيون X. | r_X |
| | يمثل نصف القطر الأيوني المتوسط للكيتونات B و B' | $\bar{r}(B, B')$ |
| | عامل شكل الانعراج | R_p |
| | عامل الموثوقية المتوقع | R_{exp} |
| | عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون | R_{wp} |
| | معامل التحمل "معامل غولدشميت" | T |
| | عامل التوزيع | W_i |
| | مقياس بولينغ | X |
| | فرق الكهرسالية بين الأيون A والأكسجين | X_{A-O} |
| | فرق الكهرسالية بين الأيون B والأكسجين | X_{B-O} |
| | فرق الكهرسالية بين الأيون B' والأكسجين | $X_{B'-O}$ |
| | متوسط فروق الكهرسالية بين الكاثيونات والأكسجين | ΔE |
| | قيمة الشحنة موجبة | K ،m ،n |
| | طور المكعب | $(a^0 a^0 a^0)$ |
| | عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي | Uiso |
| | الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية | X |
| | الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية | Y |

| | |
|---------------------------------------------------|-----------|
| الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية | Z |
| الشدة المحسوبة والملاحظة على التوالي | Yoi Yci |
| مؤشرات ميلر | (hkl) |
| عدد صحيح يمثل رتبة الإنعراج | n |
| ثابت الشكل 0.9. | K |
| طاقة فوتون | E |
| البعد بين الأيون والكاتيون | d |
| ثابت بلانك | h |
| [nm] حجم الحبيبات | D |
| [nm] متوسط حجم الحبيبات | Dmoy |
| حجم الخلية | v |
| عدد المعلمات البنوية التي خضعت لعملية التحسين. | P |
| العدد الكلي للنقاط المقاسة في مخطط حيود المسحوق | N |
| المسافة البينية بين المستويات البلورية | d_{hkl} |
| فجوة الطاقة | Eg |

الوحدات

| | |
|----------------|--------|
| درجة الحرارة. | C° |
| طن. | Tonnes |
| الالكترون فولط | eV |
| انغستروم | Å |
| نانومتر | nm |
| سنتيمتر | cm |

الاختصارات

| | |
|----------------------------|---------|
| معامل التوافق وجود التطابق | GoF |
| ذاكرة الوصول العشوائي | RAM |
| محلول-هلام | Sol-Gel |
| انعراج الأشعة السينية | XRD |

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------|
| الأشعة المرئية وفوق البنفسجية | UV_Visible |
| الأشعة تحت الحمراء | FTIR |
| الزمر الفضائية | Pm $\bar{3}$ m Pnma 14/mcm P2 ₁ /n |

الحروف اليونانية

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| زاوية الإنعراج الأشعة | θ |
| الطول الموجي (Å). | λ |
| تردد الموجة (HZ) | ν |
| العرض نصف الارتفاع معبر عنه بالرديان | β |

المقدمة العامة

المقدمة العامة

شهد القرن العشرون تطورا علميا وتكنولوجيا متسارعا أسهم في تقدم علوم المواد والفيزياء التطبيقية، نتيجة الحاجة المتزايدة إلى تطوير مواد ذات خصائص محسنة وكفاءة عالية في التطبيقات الصناعية والتكنولوجية. وقد استدعى ذلك دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد بهدف فهم خصائصها البنيوية والفيزيائية والكيميائية والتحكم في أدائها الوظيفي، مما جعل علم المواد من أكثر المجالات البحثية أهمية في التطبيقات العلمية والتكنولوجية الحديثة [1].

انطلاقا من هذه الأهمية، اهتم العديد من الباحثين والمخابر العلمية على دراسة خصائص المواد، إلا أن التطبيقات الصناعية غالبا ما تفرض قيودا تتعلق بعاملتي الجودة والتكلفة، الأمر الذي يتطلب تجارب مخبرية طويلة وجهودا مكثفة وتكاليف مرتفعة. وفي هذا السياق برزت خلال العقود الأخيرة تقنيات المحاكاة والنمذجة الحاسوبية كأدوات فعالة لدراسة المواد على المستوى المجهرى، وربط خصائصها المجهرية بسلوكها الفيزيائي على المستوى العياني [2].

تعد مركبات البيروفسكايت من أهم العائلات البلورية في علم المواد والحالة الصلبة نظرا لخواصها الفيزيائية والكيميائية المتنوعة. وفي هذا الإطار، تتناول هذه المذكرة دراسة المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{MnO}_6$ ، وذلك بهدف تحليل خواصه البلورية من خلال تحديد بنيته البلورية ودراسة تأثير التطعيم على استقراره البنيوي. ولتحقيق هذا الهدف، تم الاعتماد على تقنية انعراج الأشعة السينية للمساحيق (XRD)، مع معالجة البيانات التجريبية باستخدام برنامج $\text{Rex - Powder Diffraction}$.

تكمن الإشكالية العلمية لهذه الدراسة في فهم تأثير التطعيم على البنية البلورية والخواص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت الثنائية، خاصة العلاقة بين التغيرات البنيوية الناتجة عن الإحلال الأيوني والخصائص البصرية والإلكترونية للمادة.

وقد تم اختيار هذا المركب نظرا لما تتميز به مركبات البيروفسكايت الثنائية من تنوع كبير في الخواص البنيوية والمغناطيسية والإلكترونية، إضافة إلى قابليتها للتعديل عبر التطعيم، مما يجعلها مواد واعدة في العديد من التطبيقات التكنولوجية الحديثة.

وتكتسي هذه المواد أهمية تطبيقية كبيرة في مجالات متعددة، مثل الخلايا الشمسية، والإلكترونيات المغزلية (Spintronics)، والمستشعرات، والمواد المغناطيسية، إضافة إلى تطبيقات التحفيز الضوئي وتحويل الطاقة.

تهدف هذه الدراسة إلى تحليل تأثير التطعيم على الخواص البنيوية والبصرية لمركبات البيروفسكايت باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية والتحليل الطيفي. تكمن أهمية هذه الدراسة في فهم العلاقة بين البنية البلورية والخواص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت، مما يسمح بتطوير مواد وظيفية ذات تطبيقات تكنولوجية متقدمة [3].

ولتحقيق أهداف هذه الدراسة تم تقسيم العمل إلى ثلاثة فصول متكاملة، تتناول الإطار النظري والمنهجية المعتمدة، وصولاً إلى عرض النتائج ومناقشتها كالتالي :

✓ **الفصل الأول:** خصص هذا الفصل للتعريف بمركبات البيروفسكايت من خلال دراسة بنيتها البلورية وشروط استقرارها، إلى جانب تناول خصائصها المختلفة ومشتقاتها.

✓ **الفصل الثاني:** يتناول هذا الفصل عرضاً لأهم الطرق والتقنيات المعتمدة في دراسة البلورات، والمتمثلة في تقنية انعراج الأشعة السينية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، إضافة إلى مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مع شرح المبادئ الفيزيائية ومبدأ عمل الأجهزة المستعملة في كل تقنية.

✓ **الفصل الثالث:** خصص هذا الفصل لدراسة كيفية تحضير عينة من المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ باستخدام طريقة المحلول-الهلام (Sol-Gel Method)، ثم تسجيل بيانات انعراج الأشعة السينية للعينة المدروسة بواسطة جهاز الانعراج الآلي. بعد ذلك يتم تحديد البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت ضمن المجال $0 \leq X \leq 0.20$ بالاعتماد على برنامج Rex-Powder Diffraction باستخدام طريقة تحسين ريتفيلد Rietveld Refinement، مع دراسة تأثير التطعيم من خلال مقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها بنتائج الدراسات السابقة، إضافة إلى عرض وتحليل نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

[1] Journal of King Saud University – Science, Vol. 32, Issue 8, pp. 1–10, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.07.026>

[2] Nguyen Truong, N. T.; Suryavanshi, S. S. *La-Fe-O Perovskite Based Gas Sensors: Recent Advances and Future Challenges*. **ACS Omega** 2024, **9** (28), 29994–30014. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00334>

[3] Amine Babaei "*Sol–Gel-Synthesized Metal Oxide Nanostructures: Advancements and Prospects for Spintronic Applications—A Comprehensive Review*", [*ACS Applied Nano Materials*], pp[2025/08/19] . DOI: [<https://www.mdpi.com/2310-2861/11/8/657>].

الفصل الأول

عموميات حول البيروفسكايت

I-1-تمهيد:

تعد مركبات البيروفسكايت من أهم المواد البلورية المدروسة في علم المواد وفيزياء الحالة الصلبة، لما تتميز به من تنوع بنيوي وكيميائي يمنحها خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة. وقد حظيت هذه المواد باهتمام واسع في الأوساط العلمية بفضل قدرتها على استيعاب عدد كبير من العناصر داخل بنيتها البلورية، مما يتيح إمكانية تعديل خصائصها بما يتلائم مع مختلف التطبيقات التكنولوجية.

وتحظى دراسة البيروفسكايت أهمية خاصة، إذ تشكل أساساً لفهم بنيتها البلورية وصيغتها الكيميائية العامة، فضلاً عن العوامل المؤثرة في استقرارها وتنوع مشتقاتها. ومن هذا المنطلق، وفي هذا الفصل سنتعرف فيه على مركبات البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها وشروط استقرارها وخصائصها الفيزيائية إضافة إلى أهم تطبيقاتها، بما يمهد لدراسة تطبيقاتها في مجالات علمية وصناعية متقدمة.

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

تعد البيروفسكايت "Les Pérovskites" من أبرز وأوسع عائلات الأكاسيد البلورية، إذ تستمد تسميتها وبنيتها من المعدن الطبيعي تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3) كما هو موضح في الشكل (I-1)، الذي اكتشف سنة 1839 في جبال الأورال بروسيا على يد الجيولوجي غوستاف روز "Gustav Rose" كما هو موضح في الشكل (I-2)، سمي معدن البيروفسكايت نسبة إلى العالم الروسي ليف بيروفسكي "Lev Perovski" وقد شخص التركيب البلوري لهذه البنية بشكل دقيق لأول مرة سنة 1945 من طرف العالم الإيرلندي ميغاو "Megaw". اعتماداً على بيانات انعراج الأشعة السينية لتيتانات الباريوم، مما أسهم في ترسيخ الفهم البنيوي لهذه العائلة وتطوير دراستها بشكل منهجي [1].



الشكل (I-2): العالم غوستاف روز [3].



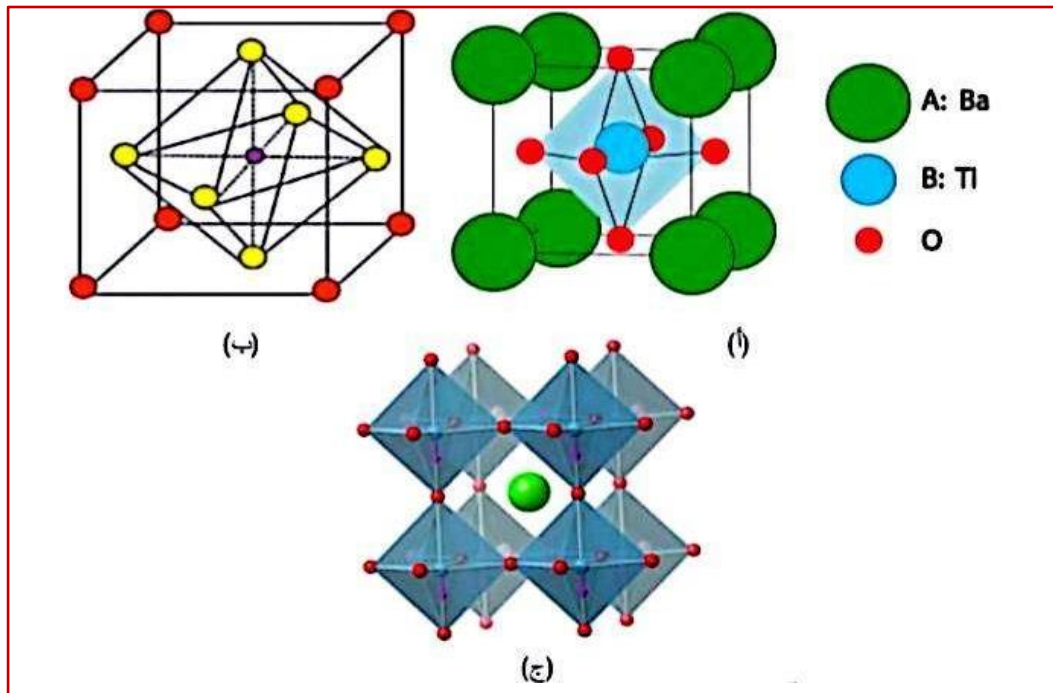
الشكل (I-1): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3) [2].

تم إنتاج أول بيروفسكايت صناعي 1926 من قبل (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوصلو (النرويج)، مما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت لوصف جميع البيانات المماثلة للمركب $(CaTiO_3)[4]$ ، والممثلة في الصيغة الكيميائية ABX_3 حيث A كانيون ذات قطر ايني كبير ينتمي بشكل عام إلى سلسلة من التراب النادر أو القلوي أما B فهو كانيون ذات قطر ايني صغير يكون بشكل عام معدنا انتقاليا أو معدن نبيل [5] ، X هي ذرة أكسجين في حالة الاكاسيد ولكنها قد تكون هالوجين أو نتروجين في حالات أخرى [6] .

I-2-2- وصف بنية البروفسكايت:

تعد البنية البيروفسكايت المثالية من أهم البنى البلورية في علم المواد، وتتميز بترتيبها الهندسي المنتظم وخصائصها الفيزيائية المتنوعة، توصف بنيته الثلاثية الأبعاد بالصيغة ABO_3 أو ABX_3 ، تمتلك البيروفسكايت المثالية بنية مكعبة تنتمي غالبا إلى المجموعة الفراغية $Pm\bar{3}m$ ، بثابت شبكي يقارب $a \approx 4 \text{ \AA}$ [7].

يمكن وصف البنية البلورية الشكل (I-3-أ) على أنها شبكة مكعبة من BO_6 ثمانية السطوح حيث تشغل الأيونات A زوايا الخلية المكعبة (الأيونات الموجبة Ba^{+2} عند الرؤوس)، بينما تشغل الأيونات B مركز الخلية (أيون موجب Ti^{+4})، وتقع ذرات الأكسجين عند أوجه المكعب (أيون سالب O^{-2}) [8].



الشكل (I-3): بنية المكعب المثالي للبيروفسكايت والتي تتشكل من ثماني وجوه (BX_6) [9] .

هناك طريقتين لوصف البنية البيروفسكايت:

طريقة الاولى a:

عندما تكون ذرات A في موضعها الأصلي (0,0,0) وموضع ذرات B في مركز المكعب

(1/2, 1/2, 1/2)، أما ذرات X تكون في منتصف كل وجه (0, 1/2, 1/2) كما هو موضح في الشكل

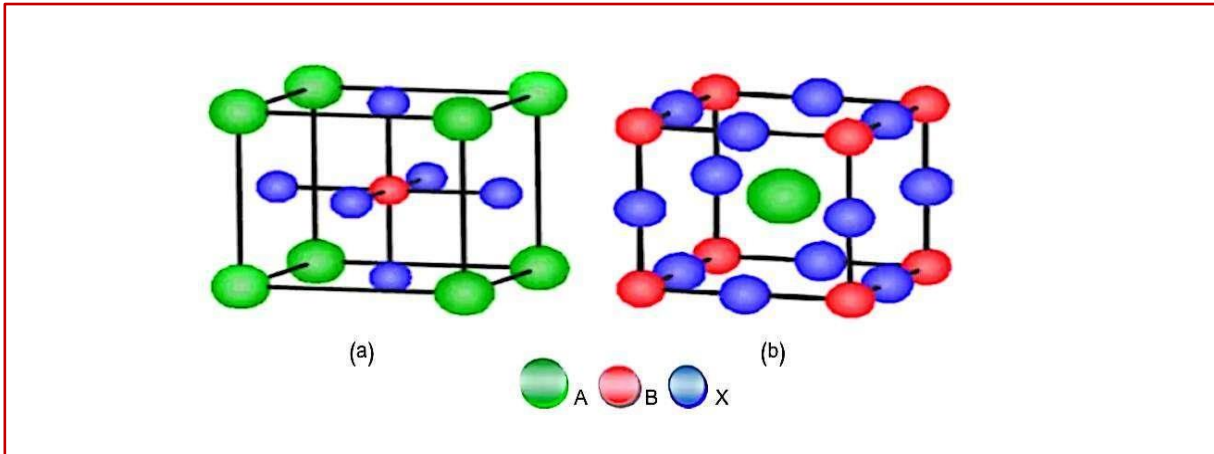
(a-4-I)

طريقة الثانية b:

يتم تحريك الموضع الأصلي بواسطة شعاع (1/2, 1/2, 1/2)، مما يجعل A يشغل الموضع

(1/2, 1/2, 1/2) و B يصبح في الموضع (0,0,0) و X في منتصف كل ضلع (1/2, 0, 0) كما هو موضح

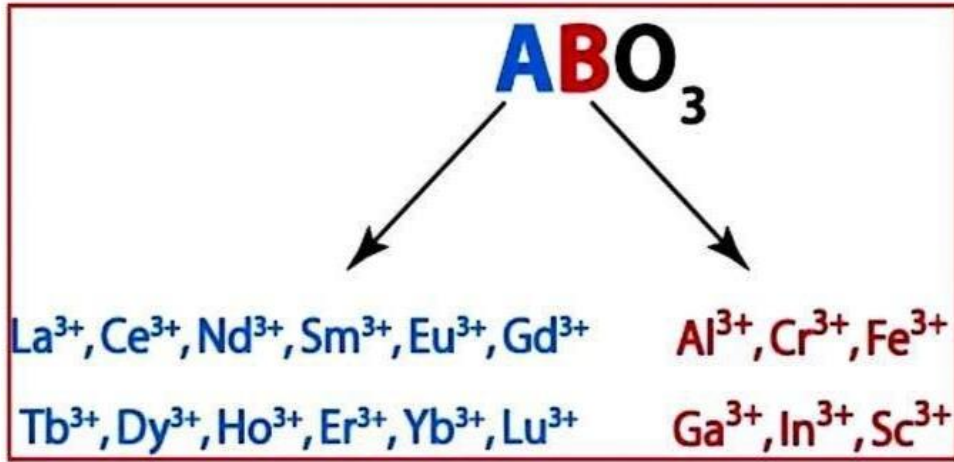
في الشكل (b-4-I) [10].



الشكل (4-I): بنية البيروفسكايت بطريقة (a) ذرات A تقع في الأصل (0,0,0). (b) ذرات B تقع في الأصل (0,0,0). [11]

حيث يتم تنسيق البلوري في الشبكة البلورية كما هو موضح في الشكل (5-I):

- ✓ كاتيون A: من عائلة المعادن قلوية أو الترابية النادرة المحاط ب 12 ذرة من الأنيون
- ✓ كاتيون B: من المعادن الانتقالية أو الترابية النادرة المحاط ب 6 ذرات من الأنيون
- ✓ الأنيون O: محاط ب 4 ذرات من الكاتيون A وذرتين من الكاتيون B [12].



الشكل (5-I): بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البروفسكايت [12].

I-2-3-أنواع البيروفسكايت:

بالاعتماد على احتلال الموقعين A و B يمكن تصنيف أنواع من البيروفسكايت:

❖ **البيروفسكايت البسيط:** الذي تشغل مواقعه A و B على التوالي بنوع واحد من الكاتيون [13]

مثل: $PbTiO_3, BaTiO_3, \dots$ [14].

❖ **البيروفسكايت المعقدة:** وهو اشتغال أحد الموقعين A أو B بنوعين من الكاتيونات المختلفة

مثل: $Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O_3, Pb (Zr_{0.5}Ti_{0.5}) O_3, \dots$ [15].

❖ **البيروفسكايت الثنائي:** سمي بالثنائي لان حجم الشبكة هو ضعف حجم بروفسكايت البسيط

مثل: Sr_2MnMoO_6, \dots [16].

I-2-4- شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت بشكل أساسي على عوامل التالية: عامل التسامح (t) وتأيّن الروابط

وتصنيف Glazer.

✓ عامل التحمل لغولدشميت (Goldschmidt Tolerance Factor)

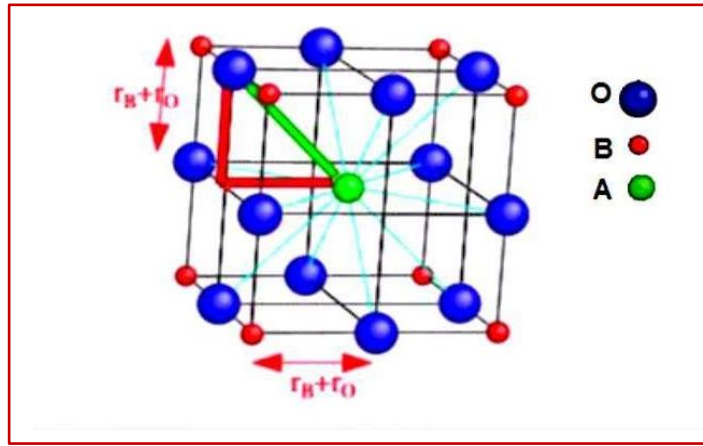
يستخدم عامل التحمل لغولدشميت لتقدير مدى استقرار بنية البيروفسكايت وإمكانية تشكلها، وهو مقدار لا بعديا يرتبط بأبعاد الخلية البلورية، ويرمز له بالرمز (t). وقد عرفه العالم غولدشميدت سنة 1927 بوصفه معاملا هندسيا يستخدم لتقدير درجة التشوه في البنية البلورية، إذ يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية للعناصر المكونة لها. ويحظى هذا العامل أهمية كبيرة في دراسة مركبات البيروفسكايت، نظرا لأن أحجام الكاتيونين A و B تؤدي دورا أساسيا في تحديد استقرار البنية البلورية من عدمه، وكذلك في تفسير الانحرافات والتشوهات التي قد تطرأ عليها. ومن خلال تحليل هندسي مبسط كما هو موضح في الشكل (6-I)، يصبح بالإمكان التنبؤ بهذه الظواهر وفهم سلوكها البنيوي ويتم تحديده بواسطة [17]:

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

$$t = \left[\frac{d_{(A-O)}}{\sqrt{2} d_{(B-O)}} \right] = 1 \quad (2-I)$$

t : عامل التسامح | r_A : نصف قطر الأيونات A | r_B : نصف قطر الأيونات B

r_O : نصف قطر الأيونات O | $d_{(A-O)}$: البعد بين الكاتيون A و O | $d_{(B-O)}$: البعد بين الكاتيون B و O



الشكل (6-I): ابعاد خلية البيروفسكايت المكعبة ABO₃ [1].

يمثل عامل التسامح معاملا هندسيا يعبر عن درجة انحراف بنية البيروفسكايت عن مثاليته، عندما تكون قيمة عامل التحمل قريبة من: $t \approx 1$ فإن البنية تكون غالبا مكعبة مثالية.

عند ازدياد قيمة عامل التسامح t عن الواحد، تتعرض الشبكة البلورية لتشوهات بنيوية متزايدة تعكس ابتعادها عن التناظر المكعب المثالي. ففي هذه الحالة، تفقد بنية البيروفسكايت استقرارها المكعب وتنتقل عبر أطوار انتقالية متعددة بهدف تحقيق التوازن البنيوي وتعويض عدم التوافق في أحجام الأيونات الموجبة. ويتم هذا التعويض أساسا من خلال ميل مجسمات ثماني الوجوه BO_6 ، الذي يعد الية رئيسية لخفض الإجهاد البلوري. وعندما تبلغ زوايا الميلان حدودا كبيرة، يصبح هذا التكيف غير كاف لاستيعاب التشوه الناتج عن عدم تطابق أنصاف الأقطار الأيونية، مما يؤدي إلى تحول البنية نحو أطوار سداسية بدلا من البنية البيروفسكايتية [18].

أما إذا انخفضت قيمة t ، فإن البنية تتعرض لتشوهات بلورية تؤدي عادة إلى انخفاض التناظر البلوري.

وبناء على ما سبق، فإن أي انحراف عن البنية المكعبة المثالية يرتبط مباشرة بانحراف قيمة t عن قيمتها المثلى، الأمر الذي يتيح تصنيف واستنتاج الأنماط البنيوية المختلفة اعتمادا على قيمة عامل التسامح

[20-19]، وتستقر المادة في البنية البروفسكايت عندما تكون قيمة التسامح بين المجال $0.71 < t < 1.06$ [21] كما هو موضح في الجدول (1-I).

الجدول (1-I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [19].

| عامل التسامح t | البنية | السبب | مثال |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $t > 1.06$ | <ul style="list-style-type: none"> سداسية رباعية | <ul style="list-style-type: none"> الأيون A كبير جدا الأيون B صغير جدا | BaNiO ₃ BaTiO ₃ [22] (t=1.0617) |
| $0.9 < t < 1$ | <ul style="list-style-type: none"> مكعبة | <ul style="list-style-type: none"> الأيون A و B يمتلكان حجم مناسب | SrTiO ₃ |
| $0.71 < t < 0.9$ | <ul style="list-style-type: none"> معينة معينية قائمة | <ul style="list-style-type: none"> الأيون A أصغر بكثير من الأيون B | GdFeO ₃ (Orthorhombic) CaTiO ₃ (Orthorhombic) |
| $t < 0.71$ | <ul style="list-style-type: none"> بنيات مختلفة | <ul style="list-style-type: none"> تقارب النصف القطر الأيوني A و B | FeTiO ₃ [23] |

• تأين الروابط:

ترتبط درجة استقرار بنية البيروفسكايت بطبيعة الروابط الكيميائية بين الأيونات داخل الشبكة البلورية، إذ يزداد الاستقرار كلما غلب الطابع الأيوني على هذه الروابط (بين الكاتيونات والأنيونات داخل البنية البلورية)، ويقدر متوسط هذا الطابع الأيوني اعتمادا على فروق الكهروسالبية بين الكاتيونات وأيونات الأكسجين، وفق مقياس بولينغ وذلك بالعلاقة [24]:

$$X = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (3-I)$$

حيث:

X_{A-O} : فرق الكهروسالبية بين الأيون A والأكسجين. | X_{B-O} : فرق الكهروسالبية بين الأيون B والأكسجين.

يؤدي ازدياد فرق الكهروسالبية إلى زيادة الطابع الأيوني للروابط، مما يساهم غالبا في تعزيز استقرار البنية البلورية. في المقابل، فإن انخفاض مساهمة الطابع التساهمي في الروابط الكيميائية ينعكس سلبا على الاستقرار البنيوي. وقد لوحظ ذلك في بعض مركبات البيروفسكايت المحتوية على الرصاص، مقارنة بمواد أكثر أيونية مثل: SrTiO₃ و BaTiO₃ [25].

✓ تصنيف Glazer لميلان ثمانية السطوح:

اقترح Glazer سنة 1972 نظاما رمزيا لوصف أنماط دوران وميلان ثمانية السطوح في البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت. ويعد هذا التدوين أداة أساسية لفهم التشوهات البنيوية، ويصف هذا التصنيف 23 نمطا

مختلفا لميلان ثمانية السطوح، وقد طورت هذه الدراسة لاحقا من طرف Woodward لتفسير تأثير ميلان ثمانية السطوح على التناظر البلوري.

يعتمد تصنيف Glazer على توصيف دوران ثمانية السطوح حول المحاور البلورية الثلاثة للبيروفسكايت المثالي [17]، ويكتب على النحو الآتي: $a^x b^y c^z$

تمثل الرموز: a ، b ، c إلى ساعات الدوران حول المحاور البلورية الثلاثة.

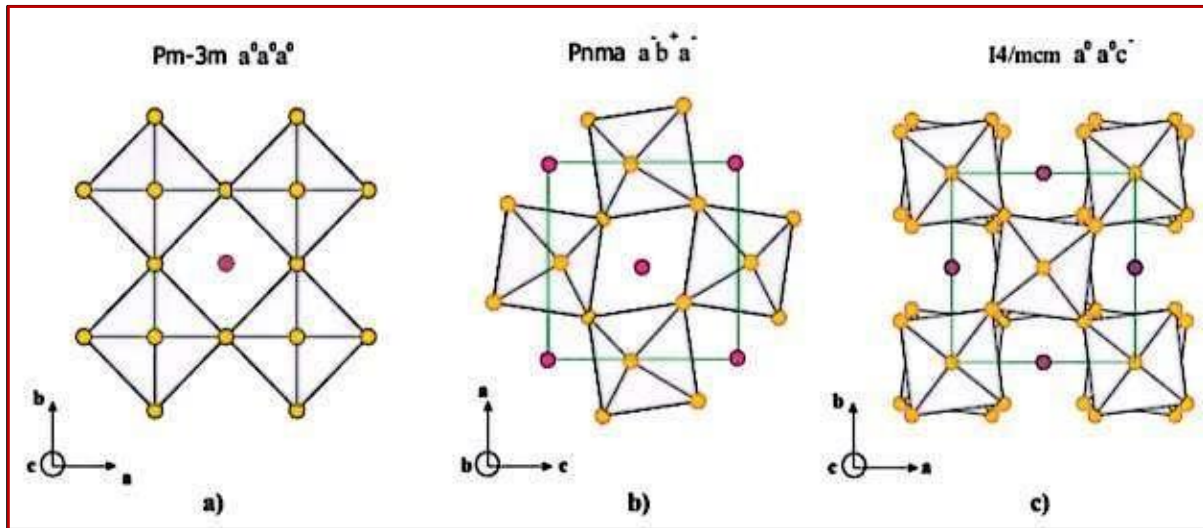
وعند تساوي ساعات الدوران حول المحاور المختلفة يستخدم الحرف نفسه، أما عند اختلاف ساعات الدوران فتستخدم حروف مختلفة.

تمثل الأسس x و y و z في تدوين Glazer (+، -، 0) إلى طبيعة الدوران بين ثمانية الوجوه المتجاورة:

(+) دوران متماثل (في نفس الاتجاه).

(-) دوران متعاكس (خارج الطور).

(0) عدم وجود دوران حول المحور المعني.



الشكل (7-I): دوران المجسم ثماني الوجوه في البيروفسكايت [17].

الشكل (7-I) يمثل الأنظمة الثلاثة الأكثر شيوعا حيث:

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

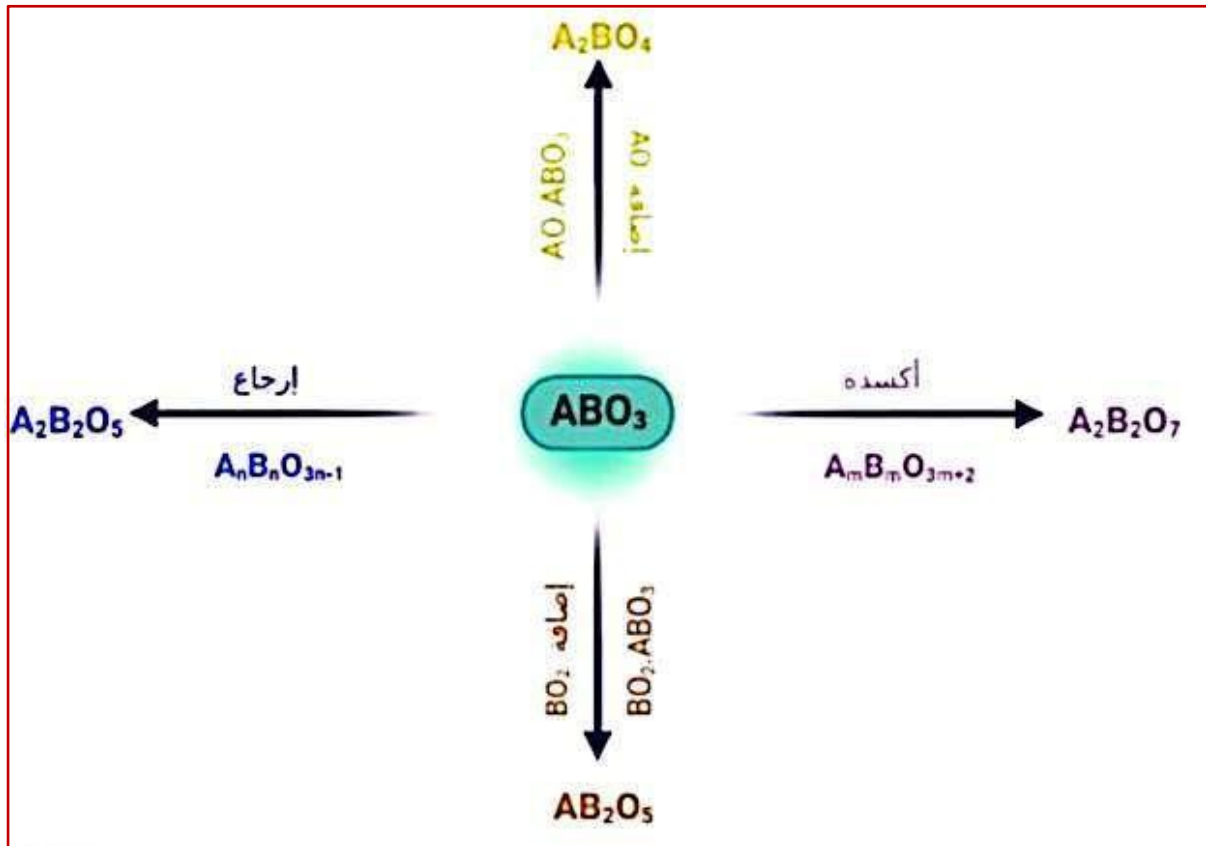
$a^- b^+ a^-$: تمثل سعة الدوران حول المحورين a و c ، وهي متساوية، بينما تختلف عن الدوران حول المحور b يقابلها التمثيل بالزمرة الفضائية $Pnma$

$a^0 a^0 c^-$: تكون سعة الدوران حول المحورين a و b معدومة، مع وجود دوران حول المحور c باتجاهين متعاكسين بين الطبقات، ويقابلها التمثيل بالزمرة الفضائية $I4/mcm$ [17].

I-2-5- المركبات المشتقة من البيروفسكات:

شهدت مشتقات البيروفسكايت اهتماما علميا متزايدا بفضل خصائصها الفيزيائية الفريدة ومرونة بنيتها البلورية. ففي عام 1986م تم اكتشاف مجموعة من مشتقات البيروفسكايت التي أظهرت إمكانية استخدامها كمواد فائقة الناقلية عند درجات حرارة مرتفعة، مما شكل نقطة تحول في أبحاث أكاسيد البيروفسكايت. وعزز التوجه نحو دراسة خصائصها وتطبيقاتها التكنولوجية ومن أبرز هذه المركبات، أول مركب معروف آنذاك بامتلاكه ناقلية فائقة، وهو $[26] \text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.

وتعود هذه الخصائص الاستثنائية إلى مرونة البنية البيروفسكيتية وعدم تجانسها الكيميائي (Non-stoichiometric)، الأمر الذي يسمح بتشكيل أطوار بنيوية متعددة، كما هو موضح في الشكل المشار إليه. فعند إضافة AO إلى البنية البيروفسكيتية تتكون بنية Ruddlesden-Popper ذات الصيغة العامة $A_2\text{BO}_4$. أما عند إضافة OB، فينتج الطور $A_2\text{B}_2\text{O}_5$ ، ومن أمثلته مركب Pseudobrookite. كما هو موضح في الشكل (8-I).



الشكل (8-I): مشتقات البنية البيروفسكيتية [27].

كما يمكن الحصول على أطوار أخرى نتيجة تغير محتوى الأكسجين عبر عمليتي الأكسدة والإرجاع، حيث يتشكل الطور $A_2\text{B}_2\text{O}_7$ المعروف بأكاسيد Pyrochlore، بينما يؤدي نقص الأكسجين إلى تكوين طور Brownmillerite ذي الصيغة $A_2\text{B}_2\text{O}_5$. وتعكس هذه المشتقات مدى التنوع البنيوي والوظيفي لمواد البيروفسكايت، مما يجعلها محورا أساسيا في أبحاث المواد المتقدمة [28].

I-3- البيروفسكايت الثنائية (Double Perovskites) :

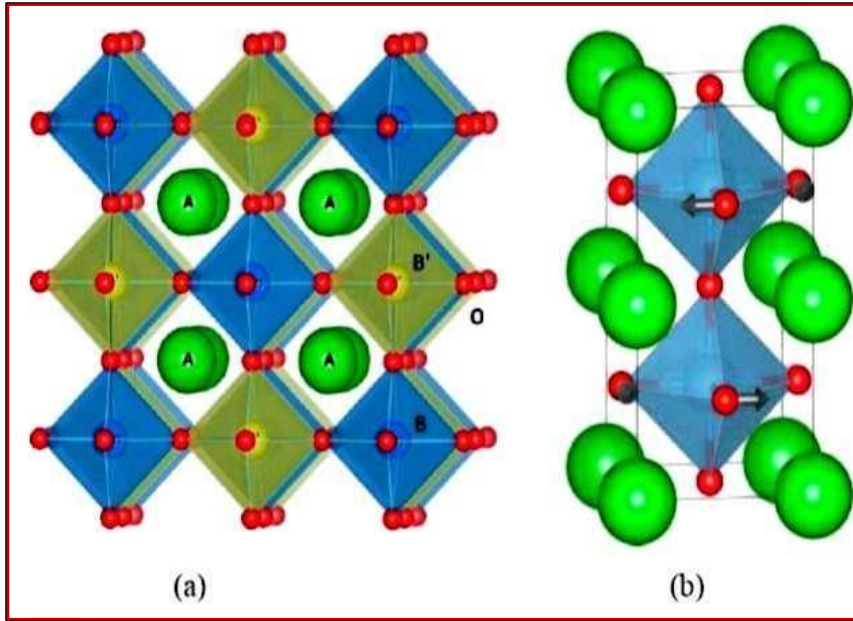
I-3-1- مفهوم نشأت البيروفسكايت الثنائية :

تعد البيروفسكايت الثنائية امتدادا بنيويا لمركبات البيروفسكايت البسيطة، حيث يستبدل الموقع البلوري B بنوعين مختلفين من الكاتيونات هما B' و B ، مما يؤدي إلى تكوين ترتيب كاتيوني دوري ومنتظم داخل الشبكة البلورية، وينتج عن ذلك تركيب بلوري أكثر تعقيدا وتنوعا في خواصه البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية.

قدم Ward و Longo سنة 1960 مفهوم البيروفسكايت الثنائية لأول مرة [29]. مرة من خلال مضاعفة بنية البيروفسكايت البسيطة بنيويا باستعمال عناصر أو سبائك مختلفة، لتأخذ المركبات الصيغة العامة $A_2BB'X_6$ ، حيث يمثل X أنيونا مثل الأكسجين أو أحد الهالوجينات، ومن هنا جاءت تسميتها بالبيروفسكايت الثنائي أو البيروفسكايت المضاعف، باعتبارها ناتجة غالبا عن الترتيب الدوري للكاتيونات، مما يؤدي إلى مضاعفة الخلية البلورية مقارنة بالبيروفسكايت البسيطة، تشغل الكاتيونات A عادة مواقع ذات عدد تناسق مرتفع، وتمثل غالبا عناصر الفلزات القلوية أو القلوية الترابية أو العناصر الأرضية النادرة (اللانثينيدات)، بينما تشغل الكاتيونات B' و B غالبا مواقع الفلزات الانتقالية ذات النشاط الإلكتروني والمغناطيسي، وتختلف في حالاتها التأكسدية وتوزيعها الإلكتروني، وهو ما يفسر التنوع الكبير في خواص هذه المركبات.

ومن الناحية البنيوية، تتميز البيروفسكايت الثنائية بترتيب منتظم لوحدات ثمانية السطوح، حيث تحاط كل ذرة من B و B' بستة أيونات سالبة من النوع X ، مكونة بذلك الجسمين BX_6 و $B'X_6$ ، وترتبط هذه الثمانية عبر الأنيونات المشتركة عند الزوايا بصورة متناوبة، مما يؤدي إلى تكوين شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد متماسكة ومنتظمة. أما الكاتيون A فيشغل الفراغات الناتجة عن ترابط ثمانية الوجوه، تتميز الكاتيونات A بعدد تناسق يساوي 12 داخل بنية شبه مكعبة، حيث يتموضع في المركز كما هو موضح في الشكل (I-6-a).

يعتمد استقرار البيروفسكايت الثنائية بصورة كبيرة على فرق الشحنة والحجم بين الكاتيونين B و B' ، إضافة إلى درجة الترتيب الكاتيوني داخل الشبكة البلورية



الشكل (9-1): بنية ثنائي البيروفسكايت $A_2BB'O_6$ [30].

يمكن وصف بنية البيروفسكايت الثنائية وفق نموذجين بلوريين متكافئين. يتمثل التمثيل a في اعتبارها شبكة منتظمة من ثمانية السطوح BX_6 و $B'X_6$ المرتبة بصورة متناوبة داخل الشبكة البلورية بينما تشغل الكاتيونات A المواقع الواقعة بين ثمانية السطوح، مما يساهم في استقرار البنية البلورية. أما التمثيل b وصف البنية على شكل شبكة مكعبة تتموضع فيها أيونات الأكسجين عند مراكز الأوجه، حيث تتموضع ذرات A عند رؤوس المكعب، بينما تشغل أيونات الأكسجين O مراكز الوجوه، بينما تشغل الكاتيونات B و B' مواقع مركزية بصورة متناوبة داخل الخلية البلورية. وقد قدم هذا الوصف البنيوي من طرف Miller و Love [31]، كما هو موضح في الشكل (b-6-I).

I-3-2- أنماط البيروفسكايت الثنائية و توزيع الكاتيونات :

تصنف البيروفسكايت الثنائية إلى فئتين رئيسيتين حسب طبيعة الترتيب الكاتيوني داخل الشبكة البلورية:

- البيروفسكايت الثنائية ذات الترتيب في الموقع B

تشمل هذه الفئة المركبات التي يكون فيها الكاتيونان B و B' مرتبين بصورة دورية داخل الشبكة البلورية صيغتها العامة: $A_2BB'X_6$ ، وتعد هذه الفئة الأكثر شيوعاً بين مركبات البيروفسكايت الثنائية، وقد خضعت لدراسات مكثفة من قبل الباحثين نظراً لخواصها الإلكترونية والمغناطيسية والبنوية المميزة [32].

ومن أمثلتها $[16] Sr_2TiMnO_6, Pr_2NiCrO_6, \dots$

• البيروفسكايت الثنائية ذات الترتيب في الموقع A

تشمل هذه الفئة المركبات التي تكون الكاتيونات مرتبة بصورة دورية في الموقع البلوري A ، وتعطى بالصيغة العامة: $AA'B'X_6$ ، في هذا النوع من البنى، ويمكن أن تمتلك الكاتيونات حالات تأكسد مختلفة، مما يؤثر بصورة مباشرة في استقرار البنية والخواص الفيزيائية مما يؤدي إلى ترتيب دوري للكاتيونات A' و A داخل الشبكة البلورية. حيث تم تحضيرها وتمييز خصائصهما البنيوية والفيزيائية من طرف Hai وزملائه [32].

I-3-3- معايير استقرار البيروفسكايت الثنائية :

يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت الثنائية على مجموعة من العوامل البنيوية والكيميائية الأساسية، يأتي في مقدمتها نصف القطر الأيوني للكاتيونات، ومدى فرق الكهرسالبية بين الأيونات المكونة للبنية، والذي يكون غالبا الأوكسجين، بالإضافة إلى تأثير العوامل الخارجية مثل درجة الحرارة والضغط.

تكون البيروفسكايت الثنائية مستقرة بنيويا وذات ترتيب كاتيوني منتظم، يجب أن تحقق المجموعة الثلاثية من الكاتيونات و $(B^{1+n}A^{+K}B^{+m})$ عدة شروط ضرورية، يجب أن يتحقق شرط التعادل الكهربائي داخل البنية البلورية، بحيث يساوي مجموع الشحنات الموجبة مجموع الشحنات السالبة $K+m+n=12$ ، لضمان التعادل الكهربائي وانعدام الشحنة الكلية للمركب. يجب أن يكون هناك توافق بين أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات بما يتناسب مع الهندسة البلورية للبيروفسكايت، بما يضمن استقرار البنية وتقليل التشوهات البنيوية. وفي حال عدم تحقق هذا التوافق البنيوي، تنحرف البنية عن الشكل المثالي، يؤدي إلى ظهور تشوهات بلورية وعيوب بنيوية مما ينعكس بصورة مباشرة على الخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية واستقرار المركب [2].

• عامل التحمل :

يعطى عامل التحمل للبنية الثنائية بالعلاقة التالية [33]:

$$t = \frac{(r_A+r_X)}{\sqrt{2}(\bar{r}(B,B') + r_X)} \quad (4-I)$$

حيث:

| | |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| r_A : نصف القطر الأيوني للكاتيون A | $\bar{r}(B, B')$: يمثل نصف القطر الأيوني المتوسط للكاتيونات B و B' |
| r_X : نصف القطر الأيوني للأنيون X . | |

عندما تكون قيمة عامل التحمل قريبة من $t \approx 1$ ، فإن البنية تكون غالبا مكعبة مثالية وتنتمي إلى الزمرة الفراغية $Pm\bar{3}m$ ، مما يعكس درجة عالية من الاستقرار البنيوي. ويكون ثابت الشبكة مساويا لضعف ثابت

شبكة البيروفسكايت البسيط ABX_3 ، وقد دعمت هذه النتائج من خلال الدراسات التي قدمها كل من Baran و Lavat [35-34].

✓ تأين الروابط :

يؤثر فرق الكهرسالبية بين أيونات البيروفسكايت الثنائية بصورة مباشرة في استقرار البنية البلورية [36]، ويعد فرق الكهرسالبية أحد المؤشرات المهمة لتقدير استقرار البنية البلورية إذ يساهم في تحديد الطابع الأيوني للروابط داخل المركب. ويعتمد في ذلك وفقا لقاعدة بولينغ (Pauling Rule) من خلال حساب متوسط فروق الكهرسالبية بين الكاتيونات والأكسجين المرتبط بها وفق العلاقة:

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O} + X_{B'-O})}{3} \quad (5-1)$$

حيث:

X_{A-O} : فرق الكهرسالبية بين الأيون A والأكسجين | X_{B-O} : فرق الكهرسالبية بين الأيون B والأكسجين

$X_{B'-O}$: فرق الكهرسالبية بين الأيون B' والأكسجين.

يزداد استقرار البنية البلورية كلما ازداد الطابع الأيوني للروابط الكيميائية بين الكاتيونات والأكسجين، غير أن هذه البنية لا تتميز بأيونية خالصة، إذ تلعب زيادة مساهمة الطابع التساهمي في الروابط الكيميائية أيضا دورا مهما لا يمكن إغفاله، وقد تتنافس مع الطابع الأيوني في تحديد خصائص الرابطة واستقرارها. ومن ثم، فإن رابطة B-O قد تتأثر بتغير الكاتيون الموجود في الموقع الموضع A [37 38]، كما في المركبين Sr_2MnWO_6 و Ca_2MnWO_6 ، حيث تكون روابط Mn-O أطول في المركب الأول نتيجة ارتفاع كهرسالبية الكالسيوم مقارنة بالسترونشيوم، مما يؤدي إلى إضعاف رابطة Mn-O. كما يمكن أن تؤثر الرابطة التساهمية بين الأكسجين والكاتيون B' في طول الرابطة Mn-O، كما في المقارنة بين المركبات التي تحتوي على W و Mo، حيث تعود الفروقات إلى الطبيعة التساهمية الأكبر للتغنستن مقارنة بالموليبيدينوم [39].

وانطلاقا من ذلك، فإن عامل التحمل الأيوني، المحسوب اعتمادا على القيم المجدولة لأنصاف الأقطار الأيونية، لا يعد عامل التحمل وحده كافيا للتنبؤ الكامل باستقرار البنية البلورية، وذلك بسبب صعوبة معرفة أطوال الروابط الحقيقية مسبقا. لذلك، يستخدم هذا العامل غالبا كتقدير تقريبي للحكم على استقرار البنية وإمكانية حدوث التشوهات البنيوية داخل المركب. وإضافة إلى ظاهرة ميل ثمانية السطوح BO_6 ، فإن التشوه الذي يصيب هذه الوحدات البنيوية قد يرتبط أيضا بعدم الاستقرار الإلكتروني، كما هو الحال في تأثير يان-تيلر (Jahn-Teller Effect)، الذي يظهر بوضوح في بعض المركبات التي تحتوي على الأيون Cu^{+2} في الموقع

B، وكذلك في حالات الإزاحة الكاتيونية الناتجة عن التشوهات البنيوية التي قد تطرأ على التركيب البلوري لمركبات البيروفسكايت الثنائية من الصيغة $A_2BB'O_6$ [40].

✓ تأثير درجة الحرارة والضغط على أطوار البيروفسكايت الثنائية $AA'BB'O_6$:

تعد درجة الحرارة والضغط من أهم العوامل المؤثرة في استقرار البنية البلورية للبيروفسكايت الثنائية، في التأثير على استقرار البنية البلورية للبيروفسكايت الثنائية من خلال تحفيز إمالة المجسمات ثمانية السطوح، بطريقة مشابهة لما يحدث نتيجة عدم التوافق بين أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات في الموقعين البلوريين B وA.

تعد درجة الحرارة العامل الأكثر تأثيراً، أظهرت الدراسات أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي عادة إلى تقليل ميلان ثمانية السطوح، مما ينعكس زيادة درجة التناظر البلوري واقتراب البنية من الطور المكعبي المثالي. وعند رفع درجة الحرارة، حيث يمكن أن تخضع بعض مركبات البيروفسكايت الثنائية ذات الصيغة $AA'BB'O_6$ إلى انتقالات طورية بنيوية مع تغير درجة الحرارة [41].

يعتبر التحول البنيوي نحو الطور المكعب ($a^0a^0a^0$) من أبرز الانتقالات الطورية الشائعة في هذه المركبات. وبالنسبة للمواد ذات الصيغة $AA'BB'O_6$ ، حيث يشغل الموقع A أحد العناصر Ca أو Sr أو Ba، لوحظ أن درجة حرارة الانتقال تتناقص تدريجياً مع ازدياد قيمة عامل التسامح t، ويفسر ذلك إلى أن القيم المرتفعة لهذا العامل تجعل البنية البلورية أكثر قرباً من التماثل المكعب المثالي، وبالتالي تقل التشوهات البنيوية اللازمة لحدوث الانتقال. ومن جهة أخرى، تظهر المركبات التي يحتوي فيها الموقع A على Sr درجات حرارة انتقال أعلى مقارنة بتلك التي تحتوي على Ba، وهو ما قد يدل على اختلاف في درجة استقرار البنية البلورية عند قيم متقاربة لعامل التسامح. وقد أشار Gateshki [36] إلى أن تغير درجات حرارة الانتقال ضمن أفراد العائلة نفسها يتبع علاقة خطية مع عامل التسامح t، مما يؤكد الدور الحاسم لهذا العامل في تحديد طبيعة التحولات البنيوية.

أما تأثير الضغط على البنية البلورية للبيروفسكايت الثنائية $AA'BB'O_6$ ، فقد حظي باهتمام أقل مقارنة بتأثير درجة الحرارة، إلا أن الدراسات المتوفرة تشير إلى أنه في غياب تأثير جان-تيلر (Jahn-Teller)، يؤدي تطبيق الضغط الخارجي إلى حدوث تشوهات بلورية تؤثر في أبعاد الخلية البلورية وزوايا الروابط، مما يدل على أن متعدد السطوح AO_{12} أكثر قابلية للانضغاط مقارنة بثمانية السطوح BO_6 [43 44].

I-4- خصائص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت:**✓ الخصائص البنيوية والإلكترونية:**

ركزت العديد من الأبحاث العلمية على الاهتمام بدراسة أكاسيد البيروفسكايت، ولا سيما المركبات التي تتبع الصيغة العامة ABO_3 . وتستمد هذه المواد خصائصها المميزة من التفاعلات الأيونية المتبادلة داخل بنيتها البلورية، والمتمثلة في تراكيب ثمانية الوجوه BO_6 . ففي هذه البنية، تؤدي أيونات A دورًا محوريًا في تثبيت الشبكة البلورية وتحديد الحالات الإلكترونية، مما ينعكس مباشرة على الخواص الكهربائية والمغناطيسية. وغالبا ما تكون هذه الأيونات من الفلزات القلوية أو القلوية الترابية.

✓ خاصية التوصيل الكهربائي:

تفسر خصائص التوصيل الكهربائي في أكاسيد البيروفسكايت بآليات الأكسدة والاختزال المرتبطة بأيونات B. فعلى سبيل المثال، لا يمتلك التيتانيوم في المركب $SrTiO_3$ عددا كافيا من الإلكترونات الحرة لإتمام عملية النقل الكهربائي، نظرا لامتلاء غلافه الإلكتروني، مما يمنحه سلوكا عازلا. وعلى النقيض من ذلك، يمتلك كل من النحاس والنيكل إلكترونات تكافؤ تسهم في تعزيز التوصيل الكهربائي، الأمر الذي يجعل مركبات مثل $LaNiO_3$ و $LaCuO_3$ مواد ناقلة جيدة [45].

✓ الخاصية الفيروكهربائية:

تعد الخاصية الفيروكهربائية من أبرز مميزات مركب $BaTiO_3$ ، حيث تتمثل في قدرة البلورة على الاحتفاظ بالاستقطاب الكهربائي حتى بعد زوال المجال الخارجي. ويمكن تفسير هذه الظاهرة استنادا إلى عامل غولدشميدت، الذي تبلغ قيمته نحو 1.06، مما يؤدي إلى انزياح أيون Ti^{+4} داخل البنية البلورية وخروجه قليلا عن مركز ثماني الوجوه الأكسجينية. وينتج عن هذا الانزياح تشكل ثنائي قطب كهربائي دائم، وهو ما يفسر استخدام هذا المركب في تطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) القادرة على الاحتفاظ بالمعلومات دون الحاجة إلى طاقة مستمرة [45 46].

✓ خاصية التوصيل الأيوني للأكسجين:

يعد التوصيل الأيوني للأكسجين من الخصائص الأساسية في مركبات البيروفسكايت، نظرا لأهميته في التطبيقات الطاقوية المتقدمة، مثل خلايا الوقود الصلبة والأغشية النافذة للأكسجين. وللحصول على مواد ذات ناقلية مرتفعة عند درجات حرارة أقل من 1000 C° ، تركزت الجهود البحثية على تطوير مركبات متخصصة. ويعد البيروفسكايت $BaInO_{2.5}$ مثالا بارزا في هذا المجال، حيث أظهرت الدراسات احتوائه على عدد كبير من فجوات الأكسجين، مما يتيح توصيلا أيونيا فعالا عند درجات حرارة منخفضة نسبيا [45 47].

تتميز مركبات البيروفسكايت بتنوع خصائصها الفيزيائية، مما يتيح توظيفها في مجالات علمية وتكنولوجية متعددة، كما هو موضح في الجدول (I-2) [45].

الجدول (2-I): خواص بعض المركبات البيروفسكايتية والتطبيقات الممكنة.

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

5-I- تطبيقات البيروفسكايت

تعد مركبات البيروفسكايت من المواد ذات الأهمية الكبيرة في الصناعة الحديثة، لما تمتلكه من خصائص فيزيائية وكيميائية متنوعة، من أبرزها السماحية العازلة المرتفعة، وسلوك أنصاف النواقل [48]، إضافة إلى نشاطها التحفيزي [49] وخصائصها الكهروحرارية [50].

وبفضل هذا التنوع في الخصائص، وجدت البيروفسكايت تطبيقات واسعة في مجالات تكنولوجية متقدمة، مثل موجات الصوتية. كما تستخدم كمواد عازلة في تصنيع المكثفات متعددة الطبقات، والترموستورات، ومحولات الطاقة، إضافة إلى دمجها في تقنية CMOS لرفع السعات في الهوائيات المحمولة. وتشمل استعمالاتها أيضا الأنظمة الدقيقة الرنانة للتطبيقات الصوتية، وتقنيات الاتصالات الصوتية، وأجهزة الاستشعار بالأشعة تحت الحمراء للكاميرات الليلية، وذاكرات التخزين غير المتطايرة، فضلا عن استخدامها في أجهزة الميكروويف، ومقاييس الضغط، وخلايا الوقود الصلبة، والمشغلات، والأجهزة الكهروميكانيكية، والمحولات، والتطبيقات الكهروضوئية، وترددات الليزر، وخلايا الذاكرة عالية السعة [51، 52]، وكذلك في مستشعرات الأكسجين ذات درجات الحرارة العالية والمكثفات عالية الجهد [53، 54].

الخلاصة:

وفي نهاية هذا الفصل، تبرز مركبات البيروفسكايت كأنظمة بلورية تجمع بين بساطة التركيب وثراء الخصائص، حيث تتيح مرونتها البنيوية سواء في الصيغة البسيطة أو الثنائية إمكانية واسعة للتحكم في السلوك الفيزيائي من خلال ضبط التركيب والترتيب الأيوني. ويعد الترابط الوثيق بين البنية والخواص المفتاح الأساسي لفهم هذه المواد وتوجيه أدائها.

وعليه، لا تقتصر أهمية البيروفسكايت على تنوع خصائصها الحالية، بل تمتد إلى قابليتها المستمرة للتكيف والتطوير، مما يجعلها منصة واعدة في أبحاث المواد المتقدمة وتطبيقاتها المستقبلية، خاصة في مجالات الطاقة والتقنيات الحديثة.

المراجع

- [1] برحومة س.، حومدي ن.، "دراسة البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2017).
- [2] قورش ع، "مساهمة في دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للبيروفسكايت الثنائية Ba_2GdSbO_6 "، أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف، الجزائر. (2024)
- [3] *Wikipedia: The Free Encyclopedia*. Disponible sur : <https://en.wikipedia.org>. Consulté le 2026/05/29 ، 23 :19 .
- [4] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [5] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des perovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2019) .
- [6] K. Jerali, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, Paris, (2016).
- [7] Schrodinger, E. "Quantisier un gals Eigenwert problem (Dritte Mitteilung)." *Annalen der Physik (Leipzig)*, Vol. 385, pp. 437–490, (1926).
- [8] Born, M., Oppenheimer, J.R. "Zur Quantentheorie der Molekeln." *Annalen der Physik*, Vol. 87, pp. 457–484,(1927).
- [9]M. Houari," Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes", thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis, Mostaganem, (2019)
- [10]F.Boumala, "Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé $(La_{0.7} Sm_{0.05} Ca_{0.05} Ba_{0.2} MnO_3)$ ", Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, (2019)
- [11] بن رواد ب، "دراسة الخواص البنوية الإلكترونية و الضوئية لمركب البيروفسكايت في الحالة المكعبة" مذكرة ماستر ،جامعة محمد بوضياف، المسيلة (2020).
- [12] خ. رزاق هبله، ر. طالبي ، "تحضير البنية البلورية للمركب $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018)

[13] A. Kharief, "Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ ", Mémoire de Magistère, Université Mentouri - Constantine, Algérie (2012).

[14] Z. Line A.M. Pang and X. Wang. June "PbTiO₃ perovskites: characterization and Synthesis of Processability Solution" Journal of Materials Chemistry <https://doi.org/10.1039/c0jm00270d>, (2010).

[15] ع.سويد, "دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ من اجل $x=0.25-0.5$ ", مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر، (2018).

[16] Tuza, Pablo V., Souza, Mariana M.V.M. "A Review of Synthesis, Characterization, Properties, and Application of Double Perovskite Oxides." *Inorganics*, Vol. 11, No. 13, (2025).

[17] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale", Thèse de doctorat, Université de Caen, (2002).

[18] Mitchell, R.H. *Perovskites: Modern and Ancient*. Thunder Bay: Almaz Press, (2000).

[19] Marezio, M., Remeika, J.P., Dernier, P.D. "The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites." *Acta Crystallographica*, Vol. 26, No. 12, pp. 2008–2022, (1970).

[20] Coppens, P.T., Eibschütz, M. "Determination of the Crystal Structure of Yttrium Orthoferrite and Refinement of Gadolinium Orthoferrite." *Acta Crystallographica*, Vol. 19, No. 4, pp. 524–531, (1965).

[21] *Landolt-Börnstein*. "Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Part A." Springer-Verlag, (1970).

[22] Parkin, D., Johnsson, M., Lemmens, P. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, (2007).

[23] "di_gold.html." CCP14: Mirror of PKI - Structure Chemistry - Perovskites. Accessed 16/2012. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html

[24] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, p. 267. (1967).

- [25] Shrout, R. Thomas, Arvind, H. "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors." *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 66, pp. 704–711, (1987).
- [26] F. Lindberg, "Studies of Oxygen Deficient complex cobaltates with perovskite related structures", Doctoral thesis, Stockholm University, Sweden, (2006).
- [27] غ. ريفية، "التوليف و التركيب البلوري من النوع $ABO_{2.5+d}$ (المعادن الانتقالية B=، معادن الارض القلوية A)" جامعة الشهيد حمه لخضر، رسالة دكتوراه، الجزائر (2023).
- [28] Mocwana, M.L., Mokoena, P.P., Mbule, P.S., Beas, I.N., Kabongo, G.L., Ogugua, S.N., Tshabalala, T.E. "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ortho-Toluidine Blue: Activity of Lanthanum Composites $LaxMOy$ (M: Fe, Co, Ni)." *Journal of Catalysts*, Vol. 12, Article 1313, (2022).
- [29] Ward, R., Longo, J. "Magnetic Phases of the Perovskite Type." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, No. 22, pp. 5958–5958, (1960).
- [30] Miller, S.C., Love, W.F. *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Representations of Magnetic Space Groups*. Pruett Publishing, Boulder, CO, (1967).
- [31] Lavat, A.E., Baran, E.J. "IR-Spectroscopic Characterization of $A_2BB'O_6$ Perovskites." *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 32, No. 2, pp. 167–174, (2003).
- [32] Feng, H.L., et al. "Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Double Perovskites $SrLaNiOsO_6$ and $BaLaNiOsO_6$." *Solid State Communications*, Vol. 243, pp. 49–54, (2016).
- [33] Lavat, A.E., Baran, E.J. "IR-Spectroscopic Characterization of $A_2BB'O_6$ Perovskites." *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 32, No. 2, pp. 167–174, (2003).
- [34] Goldschmidt, V.M. *Geochemistry*. Oxford: Oxford University Press, (1958).
- [35] Goldschmidt, V.M. "Die Gesetze der Krystallochemie." *Naturwissenschaften*, Vol. 14, No. 21, pp. 477–485, (1926).
- [36] Pauling, L. *The Chemical Bond*. Ithaca, NY: Cornell University Press, p. 152. (1967).

- [37] Choy, J.H., Hong, S.T., Choi, K.S. "Crystal Structure, Magnetism and Phase Transformation in Perovskites A_2CrNbO_6 ($A = Ca, Sr, Ba$)." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 92, No. 6, pp. 1051–1059, (1996).
- [38] Choy, J.H., et al. "Competition of Covalency Between $Cr^{3+}-O$ and $Ta^{5+}-O$ Bonds in the Perovskites Ca_2CrTaO_6 and Sr_2CrTaO_6 ." *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 111, No. 2, pp. 370–379, (1994).
- [39] Muñoz, A., et al. "Crystal and Magnetic Structure of the Complex Oxides Sr_2MnMoO_6 , Sr_2MnWO_6 and Ca_2MnWO_6 : A Neutron Diffraction Study." *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 14, No. 38, p. 8817, (2002).
- [40] Woodward, P.M. "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, Vol. 53, No. 1, pp. 32–43, (1997).
- [41] Wiebe, C.R., et al. "Frustration-Driven Spin Freezing in the $S = 1/2$ fcc Perovskite Sr_2MgReO_6 ." *Physical Review B*, Vol. 68, No. 13, Article 134410, (2003).
- [42] Gateshki, M., Igartua, J.M., Faik, A. "Crystal Structure and Phase Transitions of Sr_2CdWO_6 ." *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 8, pp. 2248–2255, (2007).
- [43] Lufaso, M.W., et al. "Structural Studies of Sr_2GaSbO_6 , Sr_2NiMoO_6 , and Sr_2FeNbO_6 Using Pressure and Temperature." *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, No. 39, p. 8761, (2006).
- [44] Lufaso, M.W., et al. "Compression Mechanisms of Symmetric and Jahn–Teller Distorted Octahedra in Double Perovskites: A_2CuWO_6 ($A = Sr, Ba$), Sr_2CoMoO_6 , and La_2LiRuO_6 ." *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, No. 11, pp. 3556–3561, (2006).
- [45] F. Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with perovskite related structures", Doctoral thesis, University Stockholm, Sweden (2006).
- [46] Kwei, G.H., Lawson, A.C., Billinge, S.J.L., Cheong, S.W. "Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate." *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, pp. 2368–2377, (1993).
- [47] Berastegui, P., Eriksson, S.-G., Hull, S. "Neutron Diffraction Study of the Temperature Dependence of $Ca_2Fe_2O_5$." *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 2, pp. 303–314, (1999).

- [48] Frederikse, H.P.R., Thurber, W.R., Hosler, W.R. "Electronic Transport in Strontium Titanate." *Physical Review*, Vol. 134, No. 2A, pp. A442, (1964).
- [49] Koonce, C.S., et al. "Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃." *Physical Review*, Vol. 163, No. 2, pp. 380–386, (1967).
- [50] Henrich, V.E. "The Surfaces of Metal Oxides." *Reports on Progress in Physics*, Vol. 48, No. 11, p. 1481, (1985).
- [51] Henrich, V.E., Cox, P.A. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, (1994).
- [52] Auciello, O., Scott, J.F., Ramesh, R. "The Physics of Ferroelectric Memories." *Physics Today*, Vol. 51, No. 7, pp. 22–27, (1998).
- [53] Liu, S., et al. "Combustion Synthesis and Characterization of Perovskite SrTiO₃ Nanopowders." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 457, Nos. 1–2, pp. L12–L14 ,(2008).
- [54] Mete, E., Shaltaf, R., Ellialtioglu, S. "Electronic and Structural Properties of a 4-d Perovskite: Cubic Phase of SrZrO₃." *Physical Review B*, Vol. 68, No. 3, Article 035119,(2003).

الفصل الثاني

الطرق والتقنيات التجريبية المستعملة

II-1-1- مقدمة :

ظل الاهتمام بدراسة البلورات لسنوات طويلة مقتصرًا على فحص شكلها الخارجي وتمائلها الهندسي، غير أن المعلومات المستخلصة آنذاك بقيت سطحية وغير كافية لتفسير الخصائص الفيزيائية العميقة للمادة.

ومع تطور الأبحاث العلمية، تم اكتشاف تقنيات نموذجية أتاحت تشخيص البنى البلورية بدقة عالية، وعلى رأسها الأشعة السينية التي لم تنحصر أهميتها في التطبيقات العملية فحسب، بل أحدثت ثورة في المفاهيم النظرية للعلوم الفيزيائية. فقد ساهمت هذه الأشعة في حل العديد من الإشكالات العلمية، إذ مكنت الباحثين من تحديد البنية البلورية والمسافات البينية بين الذرات بدقة عالية [1].

سيتناول هذا الفصل نبذة تاريخية عن الأشعة السينية، طبيعتها الفيزيائية وطرق إنتاجها، مع تسليط الضوء على قانون براغ والتقنيات التجريبية لحيودها. كما سيتم التطرق إلى بعض التقنيات المكملة لتحديد خصائص المواد، مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

II-2- الأشعة السينية :**II-2-1- نبذة تاريخية :**

في عام 1895م اكتشف الفيزيائي الألماني ويلهلم رونتغن Wilhel Rontgen الأشعة السينية أثناء دراسته للإشعاعات الناتجة عن الأنابيب المفرغة. وخلال تلك التجربة، لاحظ رونتغن بدهشة أن عينيه استطاعتا رؤية لوحة معدنية تبعد عنه مسافة لا بأس بها، رغم وجود حاجز معتم بين الأنبوب واللوحة. وتوصل إلى أن الأنبوبة تصدر إشعاعا نافذا يعبر الأجسام، فأطلق عليها اسم أشعة X للدلالة على طبيعتها المجهولة [2].

نظرا لجهله بطبيعتها الفيزيائية آنذاك [3]. التقط رونتغن أول صورة شعاعية ليد زوجته، والتي أظهرت العظام والخاتم بوضوح [4]. وحاز اهتماما واسعا في الأوساط العلمية، مما مكن رونتغن من نيل جائزة نوبل في الفيزياء سنة 1901م.

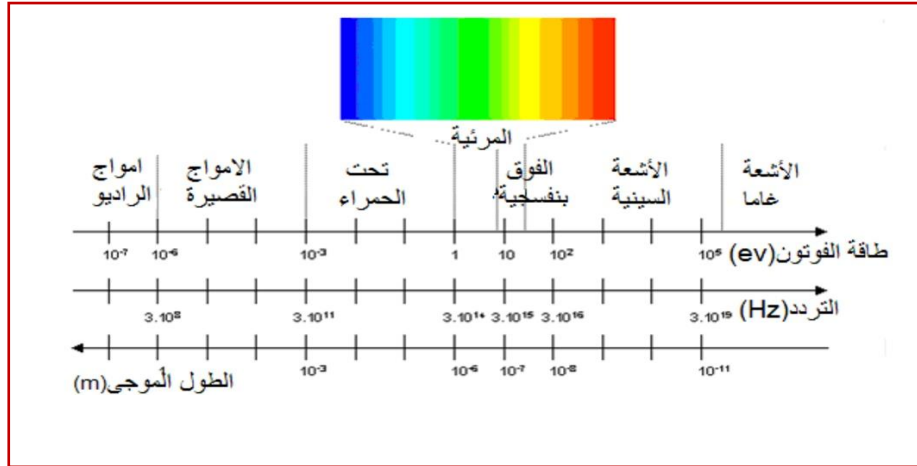
أسهم هذا الاكتشاف العظيم في فتح أفق واسعة من البحث العلمي حول توظيف هذه الأشعة، وكانت أولى استخداماتها العملية في مجال دراسة البلورات، نظرا لأن الأشعة السينية تحمل في طياتها معلومات دقيقة عن أبعاد الشبكة البلورية والمسافات بين الذرات. وقد بات بمقدور الباحثين تحديد الخصائص الهندسية للبلورات بدقة عالية [3].

وفي عام 1912م، نشر فون لاوي von Laue مقالة بعنوان طريقة جديدة لتحليل المواد الكيميائي، أكد فيها ان لكل مادة بلورية نمط ح انعراج مميز يعكس ترتيب ذراتها داخل الشبكة البلورية، مما يتيح التعرف على التركيب البلوري لمواد صلبة مجهولة، وهو ما يعد أداة بالغة الأهمية في خدمة مختلف التطبيقات الصناعية، ومنها حل إشكاليات انتقال أيونات الأكسجين في البراونميريت [5].

II-2-2- طبيعة الأشعة السينية :

الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية قصيرة وطاقات عالية مقارنة بالضوء المرئي، وهي في الأساس أمواج كهرومغناطيسية تختلف عن موجة الضوء المرئي بطول موجة يتراوح بين 0.1Å و 100 Å، وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها أكبر من تلك التي تحملها أي موجة تنتمي للضوء المرئي أي ما يعادل مجال طاقي يتغير من 0.1keV إلى 100keV، وتظهر الأشعة السينية خاصية الازدواجية الموجية

الجسيمية، إذ يمكن وصفها كموجة كهرومغناطيسية أو كحزمة من الفوتونات كما هو موضح في الشكل (1-II) [6]، [7]، [8].



الشكل (1-II): طيف الموجات الكهرومغناطيسية [9].

وبما أن الإشعاعات الكهرومغناطيسية تمتلك خاصية مزدوجة موجية وجسيمية فإنه يمكن وصفها بطول موجي λ أو بطاقة فوتون E (الفوتون هو جسيم عديم الكتلة والشحنة ينتقل بسرعة الضوء c) وتعطى E بالعلاقة التالية [10]:

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

حيث:

| | | | |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| h : ثابت بلانك ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ s.j}$) | ν : تردد الموجة (HZ) | c : سرعة الضوء في الفراغ ($3 \times 10^8 \text{ s/m}$) | λ : الطول الموجي (Å). |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|

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

$$E(\text{ev}) = \frac{12398.4}{\lambda(\text{Å})} \quad (2- II)$$

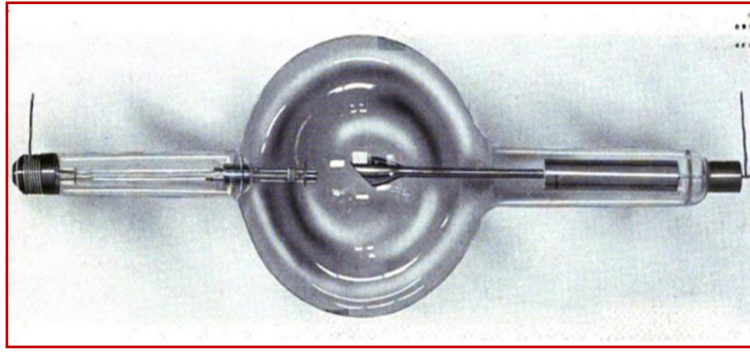
تتراوح الأطوال الموجية المستعملة في إنعراج الأشعة السينية عادة بين: 0.5 Å إلى 2.5 Å [11].

II-2-3- طرق إنتاجها :

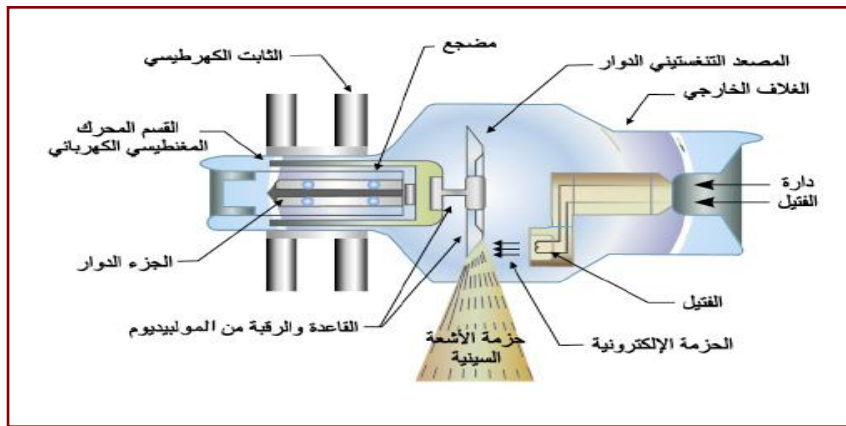
II-2-3-1- توليد الأشعة السينية من أنبوبة كوليديج :

تولد الأشعة السينية داخل أنبوب مفرغ جزئياً من الهواء يسمى أنبوب كوليديج، حيث يتم تسخين فتيل مصنوع من التنغستن إلى درجات حرارة عالية، مما يؤدي إلى الانبعاث الحراري للإلكترونات. تتحرك هذه الإلكترونات بسرعة كبيرة باتجاه المصعد (الأنود) نتيجة تطبيق فرق جهد عالي بين المهبط (الكاثود) والمصعد.

تفقد الإلكترونات جزءاً كبيراً من طاقتها الحركية عند اصطدامها بالمصعد، وينتج عن ذلك طيف مستمر من الأشعة السينية، إضافة إلى خطوط مميزة تعتمد على مادة المصعد [6].



الشكل (2-II): صورة حقيقية لأنبوب كوليدج [12].

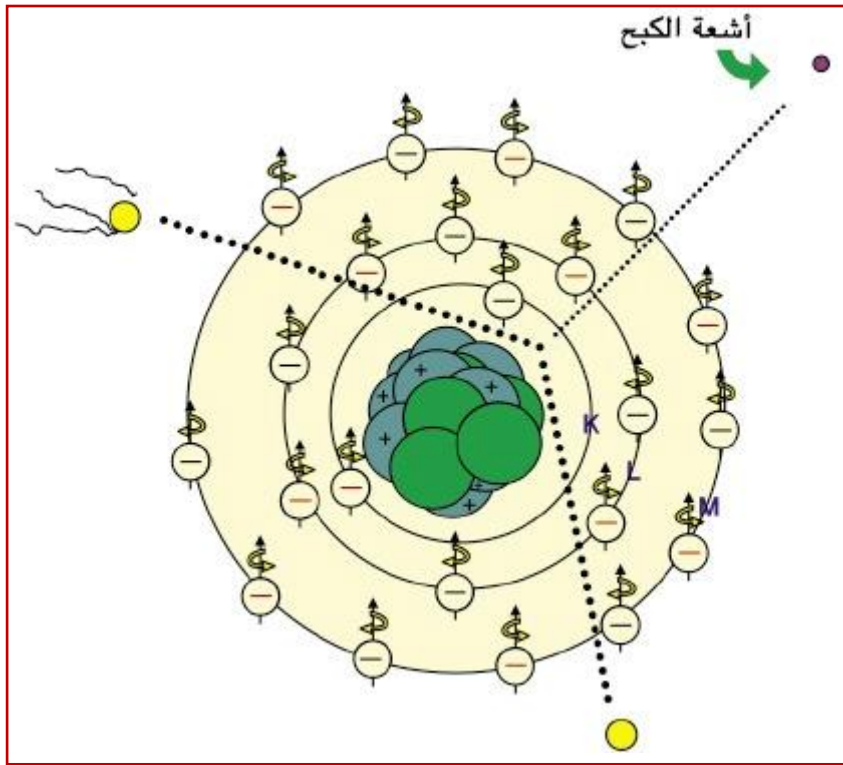


الشكل (3- II): مخطط تخطيطي لأنبوب توليد الأشعة السينية [13].

وينتج عن اصطدام الإلكترونات السريعة بالمصعد نوعان أساسيان من الأشعة السينية، هما

● **الإشعة السينية المستمر (Bremsstrahlung Radiation):**

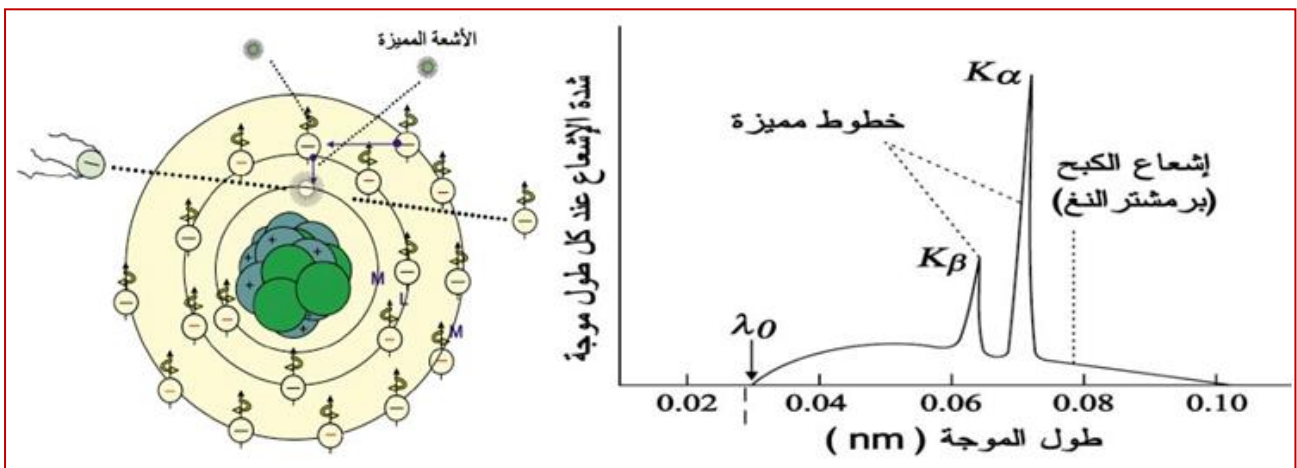
تنشأ نتيجة تباطؤ الإلكترونات الساقطة عند مرورها بالقرب من النواة الموجبة للذرة، حيث تجذبها النواة وتسبب انحراف مسارها وانخفاض سرعتها. يؤدي هذا التباطؤ إلى فقدان جزء من الطاقة الحركية للإلكترون، وتتحول الطاقة المفقودة إلى فوتون أشعة سينية الشكل (3- II). وبما أن الإلكترون يمكن أن يفقد أي مقدار من طاقته، سواء كان جزءاً صغيراً أو كامل طاقته تقريباً، فإن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون متغيرة وتشكل طيفاً مستمراً من الأشعة السينية بدلاً من طاقات محددة وثابتة [15].



الشكل (II - 4) : المفهوم الفيزيائي لتشكل الأشعة المستمرة [16].

• الأشعة السينية المميزة (Bremsstrahlung Radiation):

عند اصطدام إلكترون عالي الطاقة بذرة ما، فإنه قد يطرد إلكترونًا من الغلاف الداخلي K، مما يترك فجوة إلكترونية تُملأ بانتقال إلكترون من غلاف أعلى مثل L، وينتج عن ذلك انبعاث فوتون أشعة سينية أولي يحمل فرق الطاقة بين المستويين. وعندما يصل هذا الفوتون إلى ذرة أخرى، يمكن أن تمتصه الذرة فيطرد إلكترونًا من غلافها الداخلي، فتتكون فجوة جديدة تملأ بانتقال إلكترون من غلاف خارجي أعلى (II - 4)، مما يؤدي إلى انبعاث فوتون أشعة سينية ثانوي يعرف بالفلورة بالأشعة السينية (XRF)، وهو الإشعاع الذي يلتقطه الكاشف لتحليل تركيب المادة [14].



الشكل (II - 5) : المفهوم الفيزيائي لتشكل الأشعة المميزة [15][16].

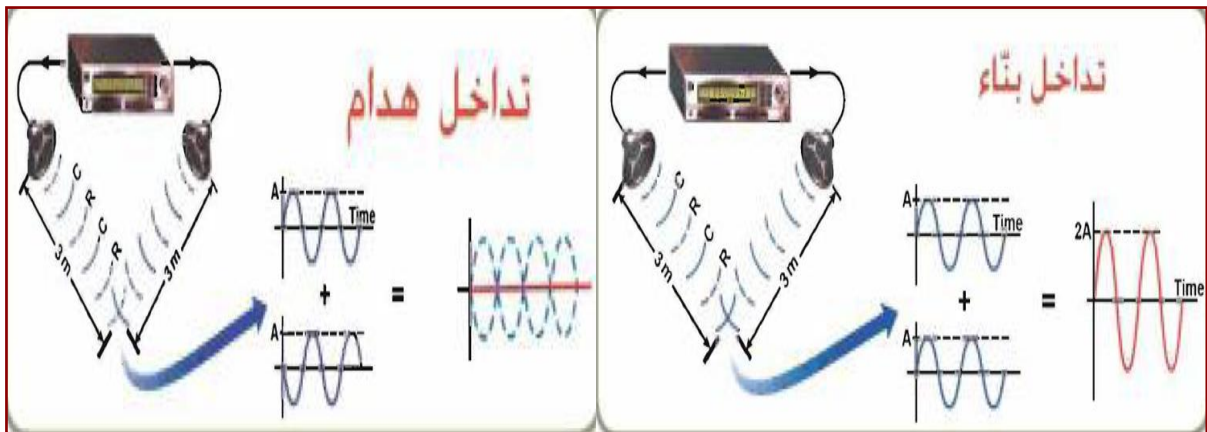
في كلتا الحادتين يتبدد معظم ما تبقى من الطاقة على شكل حرارة بنحو 99%.

II-2-3-2- إنتاج الأشعة السينية على البلورات :

بعد توليد الأشعة السينية، يمكن استغلالها في دراسة البنية البلورية للمواد اعتمادا على ظاهرة الإنعراج.

ا- مفهوم الإنعراج:

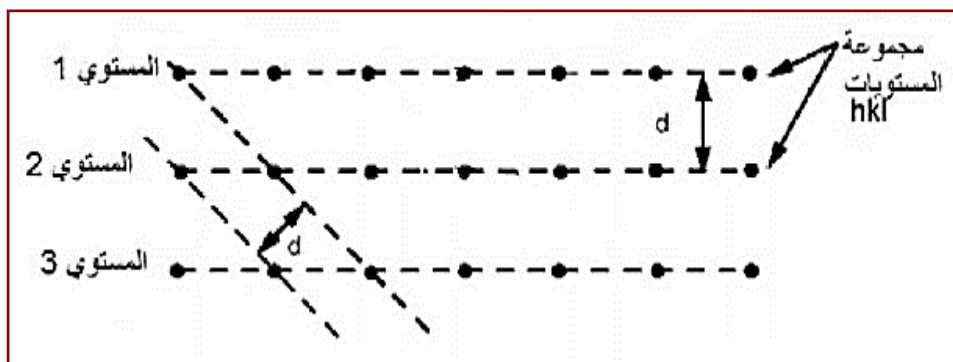
يعرف الحيود بأنه ظاهرة ناتجة عن تداخل الموجات بعد تشتتها أو انحرافها حول العوائق والفتحات، وتعد محزوزة الإنعراج، ومن أبسط الوسائل المستخدمة لدراسة ظاهرة التداخل والانعراج؛ إذ تتمثل في زجاج أملس يتضمن خطوطا من معدن النحاس تنفذ عبرها الموجات الضوئية. وتقدر المسافات بين هذه الخطوط بمقدار (d)، والذي يمثل عرض الفتحة النافذة، ويكون الإنعراج واضحا عندما يكون عرض الفتحة من نفس رتبة الطول الموجي للموجة الساقطة، حينها تكون الموجات المتداخلة متوافقة في الطور فيحدث تداخل بناء ينتج عنه شدة عظمى، بينما يؤدي اختلاف الطور إلى تداخل هدام يسبب انخفاض الشدة أو انعدامها، كما يوضحه الشكل (II-4) [17].



الشكل (II-6): مبدأ تداخل الموجات الضوئية [18].

ب- المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات داخل البلورة ترتيبا دوريا ثلاثي الأبعاد يعرف بالشبكة البلورية (Crystal Lattice)، ويمكن تعريفها بأنها ترتيب دوري ومنتظم للذرات أو الأيونات أو الجزيئات داخل البلورة، ويمكن تمثيل هذا الترتيب بمجموعة من المستويات المتوازية تعرف بالمستويات البلورية والشكل (II-5) يوضح ذلك.



الشكل (II-7): تصنيف شبكات برافيه ضمن الأنظمة البلورية السبعة [8].

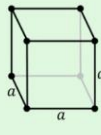
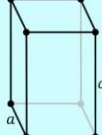

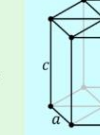
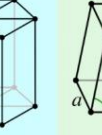
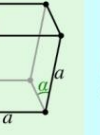
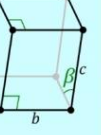






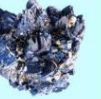
وهناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها تسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويين متتاليين من نفس العائلة بالمسافة البينية البلورية (Interplanar spacing) [8].

ج- الشبكات البلورية:

بعد اكتشاف ظاهرة الإنعراج الأشعة السينية على البلورات في مطلع القرن العشرين، أصبح من الممكن دراسة البنية المجهرية للمواد الصلبة اعتمادا على مفاهيم الفيزياء الذرية والبلورية. وقد أثبتت النتائج النظرية والتجريبية حينها أن البلورة تتكون من ترتيب دوري ومنتظم للذرات، مما دفع الفيزيائيين إلى التركيز على النماذج البلورية وتصنيفها اعتمادا على مفهوم "خلية الوحدة" (Unit Cell) [19].

تمثل خلية الوحدة أصغر جزء في الشبكة البلورية يمكن بتكراره دوريا في الأبعاد الثلاثة تكوين البلورة كاملة. وتحدد خلية الوحدة بواسطة ثلاث متجهات بلورية a و b و c والزوايا المحصورة بينها α و β و γ ، والتي قد تختلف في الطول أو الاتجاه. وقد صنف أوغست برافيه الشبكات البلورية إلى أربعة عشر نوعا تعرف بشبكات برافيه، موزعة ضمن سبعة أنظمة بلورية رئيسية كما يوضحها الجدول (II-2) ويعد هذا التصنيف نتيجة لخصائص جميع الطرق الممكنة لترتيب النقاط الشبكية بحيث تكون البيئة المحيطة بكل نقطة مماثلة تماما لبيئة أي نقطة أخرى.

يمكن أن تكون شبكة برافيه بسيطة إذا اقتصر وجود النقاط عند الأركان فقط (P)، أو متمركزة الوجه (F)، أو متمركزة الجسم (I)، أو متمركزة القاعدة (C) عند إضافة نقاط في مواقع خاصة. وبشكل عام، تحدد هذه الشبكات وفق ستة وسائط بلورية وهذه المتجهات a و b و c والزوايا المحصورة بينها α و β و γ [7, 19].

| الأنظمة البلورية السبعة (البنية البلورية) | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| مكعب | الرباعي | المعيني القائم | السداسي | الثلاثي | أحادي الميل | ثلاثي الميل |
| $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ | $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ | $a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| فلوريت | ولفبنت | أوليفين | زمرد | رودوكوزيت | أزوريت | أمازونيت |

الشكل (II-8): تصنيف الشبكات البلورية حسب برافيه [20].

د- قانون براغ (وليام هنري براغ):

تعتمد تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) في تحديد البنية البلورية للمواد على قانون براغ، الذي يحدد شروط حدوث التداخل البناء للأشعة السينية المنعكسة من المستويات البلورية، ويوضح هذا القانون أن الأشعة السينية تنتشر من المستويات البلورية داخل المادة، ويؤدي التداخل البناء بين الأشعة المتشتتة إلى ظهور قمم

الإنعراج، وتظهر الحزم المنعرجة فقط في المواضع التي يحدث فيها تداخل بناء بين الأشعة المنعكسة من المستويات المتوازية.

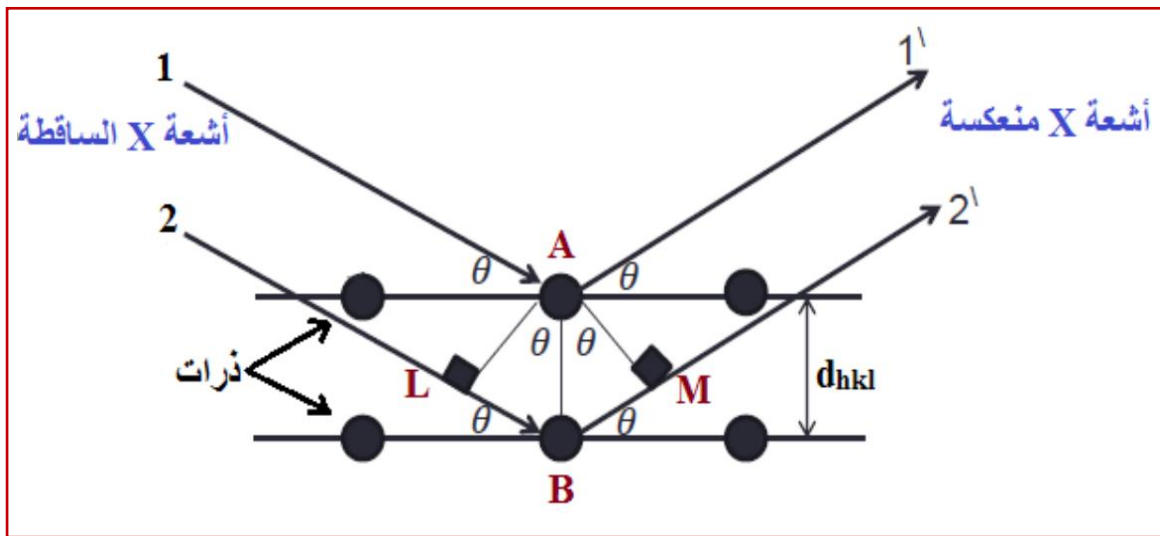
يمكن التعبير عن هذا الشرط بالعلاقة الرياضية التالية [21]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3 - II)$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الإنعراج . θ : زاوية الإنعراج الأشعة. λ : الطول الموجي المستعمل.

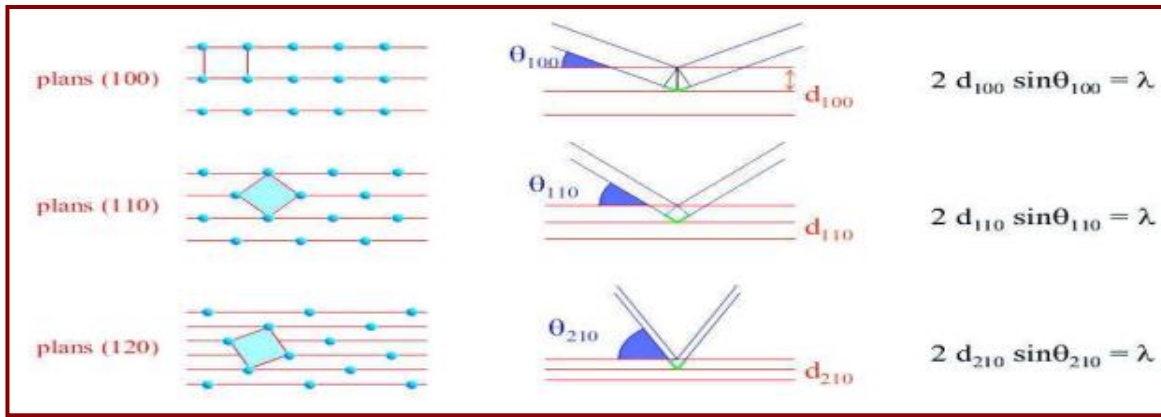
d_{hkl} : المسافة البينية بين المستويات البلورية المعروفة بمؤشرات ميلر.



الشكل (9-II): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [21].

فالننتيجة المباشرة والمهمة لمعادلة براغ هي أن يتحقق الشرط: $\lambda < 2d$ وهو شرط أساسي لظهور انعكاسات براغ، وهو ما يفسر عدم ملائمة الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية، لأن أطواله الموجية أكبر من المسافات البينية الذرية داخل البلورات [22، 23].

يسمح قانون براغ بحساب المسافات البينية بين المستويات البلورية d_{hkl} لكل مستوى، ومن ثم تحديد ثوابت الشبكة البلورية والبنية البلورية للمادة، وبالتالي تحديد ثوابت الشبكة البلورية (a، b، c)، ويتم التعرف على الزمر الفضائية. وكلما غير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة، أمكن قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} ، كما هو موضح في الشكل (8-II).



الشكل (II-10): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية

II-3- الطرق التجريبية لتسجيل انماط الإنعراج :

II-3-1- الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة (الأمواج) على البلورات :

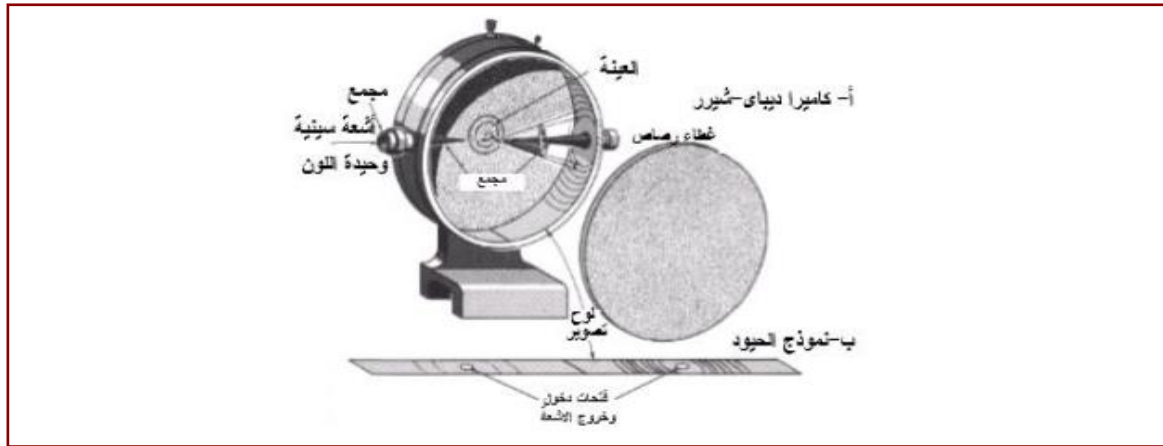
توجد عدة تقنيات تجريبية لتسجيل أنماط انعراج الأشعة السينية، ويعتمد اختيار التقنية المناسبة على طبيعة العينة ونوع الأشعة المستعملة (سواء كانت العينة بلورة أحادية أو مسحوقا متعدد البلورات) وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة (أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي) [27].

الجدول (II-1) : جدول مقارنة بين انعراج البلورات الأحادية وانعراج المساحيق [3]، [26].

| العنصر | الانعراج من البلورات الأحادية | الانعراج من المساحيق |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| طبيعة العينة | بلورة أحادية ذات ترتيب ذري دوري منتظم وخالية من الحدود الحبيبية. | مسحوق مكون من عدد كبير من البلورات الدقيقة ذات الاتجاهات العشوائية. |
| طريقة التحضير | تثبيت البلورة الأحادية وتدويرها بالنسبة لحزمة الأشعة السينية للحصول على انعكاسات مختلفة. | طحن المادة للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس ثم تثبيته داخل حامل العينة. |
| آلية الانعراج | يحدث إنعراج الأشعة السينية نتيجة التداخل البناء للأشعة المتشنتة من المستويات البلورية وفق قانون براغ. | وبسبب التوزيع العشوائي لاتجاهات البلورات الدقيقة، فإن بعض الحبيبات تحقق شرط براغ لمستويات مختلفة في الوقت نفسه. |
| التقنيات المستخدمة | كواشف إلكترونية أو أنظمة تسجيل رقمية لأنماط انعراج. | كاميرا أو جهاز حيود المساحيق يسجل الحلقات الناتجة عن الإنعراج . |
| النتيجة | نمط انعراج دقيق يسمح بتحديد البنية البلورية واتجاهات البلورة. | نمط حلقات انعراج يسمح بحساب المسافات البينية بين المستويات البلورية وتحديد ثوابت الشبكة. |
| الانتشار العملي | يستخدم أساسا لدراسة البلورات الأحادية عالية الجودة. | يعد الأكثر استعمالا لتحليل المواد متعددة البلورات او المواد التي يصعب تحضيرها كبلورات احادية. |

II-3-2- طريقة ديبياي - شيرر (Debye-Scherrer Method) :

تعتمد طريقة ديبياي-شيرر على تعريض مسحوق المادة لحزمة من الأشعة السينية احادية الطول الموجي. وبما ان مسحوق العينة يتكون من عدد كبير من البلورات الدقيقة ذات الاتجاهات العشوائية، فإن بعض هذه البلورات يحقق شرط براغ لمستويات مختلفة، لذا مختلف المستويات البلورية يمكن ان تسهم في ظاهرة الانعراج، وينتج عن حيود الأشعة من كل عائلة من المستويات البلورية مخروط انعراج على شكل حلقات دائرية على الكاشف. ومن خلال تحليل مواقع حلقات انعراج وزوايا الحيود 2θ ، يمكن تحديد المسافات البينية بين المستويات البلورية، يمكن إسناد مؤشرات ميلر (hkl) للقمم انعراج المختلفة، مما يساعد في حساب المسافات الذرية الفاصلة بين المستويات، وذلك بمعرفة الطول الموجي للأشعة المستخدمة [26][27].



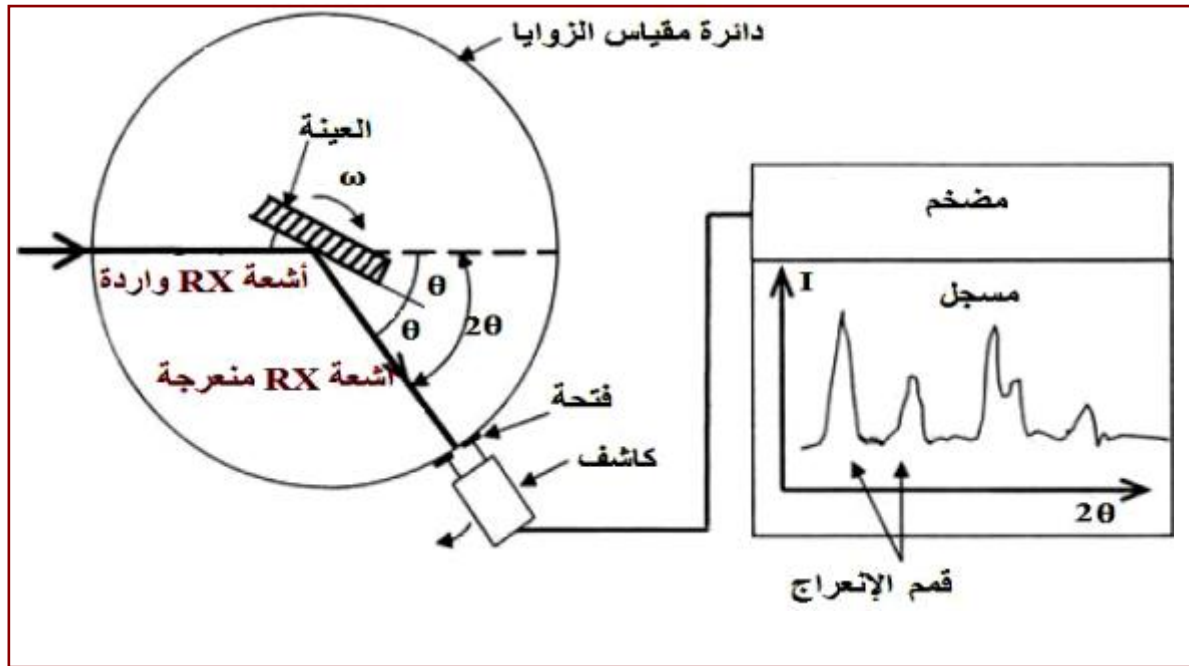
الشكل (II-11): الترتيب العملي لطريقة المسحوق ومخطط يوضح الكاميرا ونموذج انعراج [27].

تتميز طريقة ديبياي-شيرر بسهولة استخدامها مع المواد متعددة البلورات، لذلك تعد من أكثر تقنيات XRD استعمالاً في توصيف المواد الصلبة.

II-3-3- جهاز انعراج الأشعة السينية الآلي :

يعتمد جهاز انعراج الأشعة السينية الآلي على نفس المبدأ الفيزيائي لطريقة ديبياي-شيرر، والمتمثل في انعراج الأشعة السينية من المستويات البلورية، ويتكون الجهاز أساساً من: انبوبة لإنتاج الأشعة السينية احادية الطول الموجي، وكاشف للأشعة، إضافة إلى مقياس زاوية يتحرك عليه الكاشف. ويكون دوران الكاشف مصحوباً أوتوماتيكياً بدوران العينة حول محور عمودي على مستوى الرسم، أثناء القياس يدور الكاشف بزواوية 2θ ، في حين تدور العينة بزواوية θ للحفاظ على شرط براغ [28].

عند خروج الأشعة من المصدر وسقوطها على العينة، تتعرض الأشعة للحيود من المستويات البلورية ثم تلتقط بواسطة الكاشف عند زاوية 2θ ، ويقاس الكاشف شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الحيود 2θ . وتعرف المنحنيات الناتجة باسم مخططات انعراج، حيث تمثل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة زاوية الحيود 2θ أو بدلالة المسافات البينية بين المستويات البلورية d_{hkl} وتتم عملية قياس الشدة بواسطة عداد خاص [29].



الشكل (12-II): مخطط تخطيطي لجهاز انعراج الأشعة السينية الآلي [7].

4-II-4- برامج وطرق معالجة معطيات انعراج الأشعة السينية (XRD) :

توجد العديد من البرامج المتخصصة في معالجة وتحليل معطيات انعراج الأشعة السينية للمساحيق البلورية:

- 1- برنامج Match
- 2- برنامج X'pert High Score

يعتبر من أحد البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات انعراج الأشعة السينية وذلك باستخدام قواعد بيانات تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية حيث يعتمد البرنامج على مقارنة مخطط انعراج التجريبي للعينة مع قواعد بيانات مرجعية بهدف التعرف على الأطوار البلورية الموجودة، مما يسمح بتحديد الأطوار البلورية ونسبها التقريبية داخل العينة [30].

4-II-1- طريقة Rietveld :

تستخدم طريقة ريتفيلد (Rietveld Refinement) لتحسين النموذج البنيوي للمواد البلورية انطلاقاً من معطيات انعراج الأشعة السينية للمساحيق، وقد وضع أسسها العالم "ريتفيلد" (Rietveld) عام 1969م من خلال مقاله حول تحسين النتائج البنيوية. وفي أواخر السبعينيات أصبحت الطريقة واسعة الاستعمال في تحليل بيانات حيود الأشعة السينية للمساحيق [30].

تعد طريقة ريتفيلد من أكثر الطرق دقة وفعالية لتحليل مخططات انعراج الأشعة السينية للمساحيق، كما تسمح بتحليل العينات متعددة الأطوار واستخراج المعلومات البنيوية لكل طور، ولضمان التطابق بين المخططين، ويقوم مدى جودة المطابقة بين المخطط التجريبي والمخطط المحسوب باستخدام معاملات إحصائية، أهمها معامل جودة المطابقة (GoF)، وتعطى علاقته كالتالي [31]:

(4- II)

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

حيث يمثل:

(R_{wp}) عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون، وهو القيمة الأكثر أهمية التي يتم تحسينها؛ وتعكس قيمة R_{wp} مدى التوافق بين البيانات التجريبية والمحسوبة؛ وكلما انخفضت قيمتها تحسنت جودة المطابقة. وتهدف عملية التحسين إلى الوصول لأقل قيمة ممكنة لـ R_{wp} ، نظرياً، تمثل القيمة الصغرى لـ R_{wp} أفضل توافق ممكن، إلا أن الوصول إلى الصفر عملياً غير ممكن بسبب الأخطاء التجريبية.:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2 w_i^2}{\sum_i (y_{oi})^2} \quad (5- II)$$

أما عامل الموثوقية المتوقع (R_{exp})، يمثل R_{exp} القيمة الإحصائية المتوقعة المثالية اعتماداً على جودة البيانات التجريبية. ولتحقيق تطابق مثالي، يجب أن تتقارب قيمته من قيمة R_{wp} [31].

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (6- II)$$

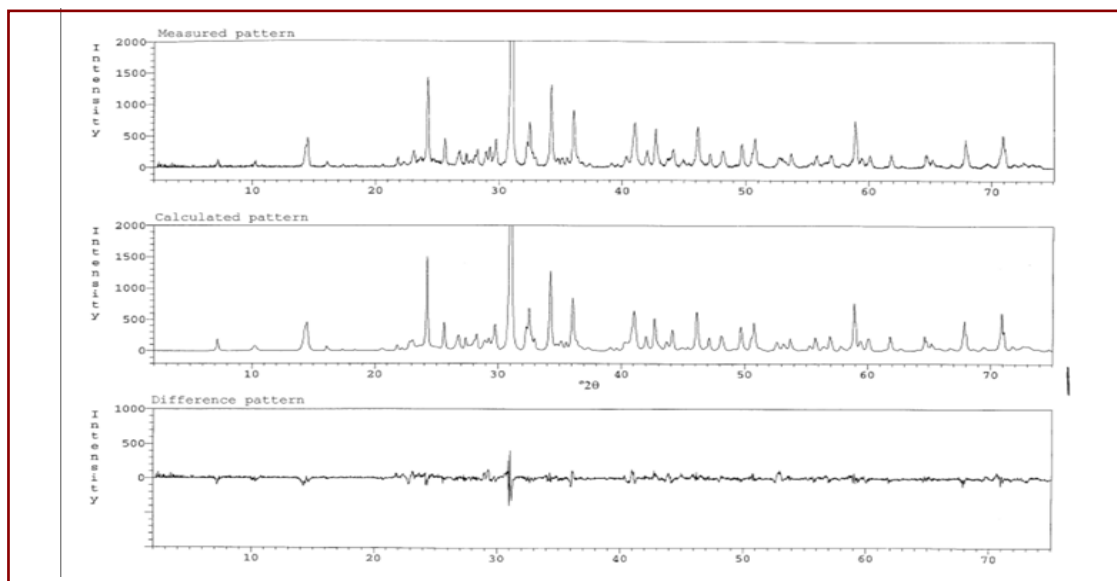
حيث تمثل الرموز ما يلي:

w_i : عامل التوزين (Weighting factor) للنقطة i .

y_{oi} و y_{ci} : الشدة التجريبية والشدة المحسوبة للنقطة i على الترتيب.

P : عدد المعلمات البنيوية التي خضعت لعملية التحسين.

N : العدد الكلي للنقاط المقاسة في مخطط حيود المسحوق.

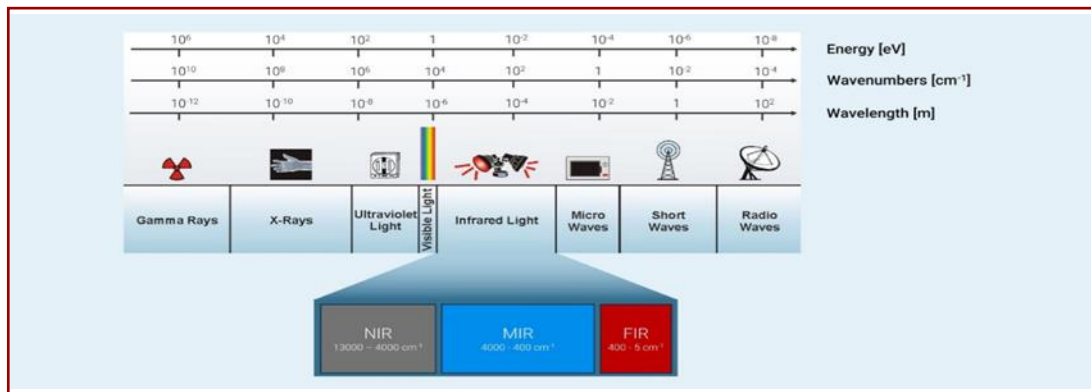


الشكل (II- 13): مقارنة بين مخطط انعراج التجريبي والمخطط المحسوب بطريقة ريتفيلد [32]

يتطلب تطبيق طريقة ريتفيلد معرفة أولية بالأطوار البلورية الموجودة في العينة، وذلك بهدف تقليل الفرق بين الشدات التجريبية والمحسوبة باستخدام طريقة المربعات الصغرى.

II-4-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR Spectroscopy)

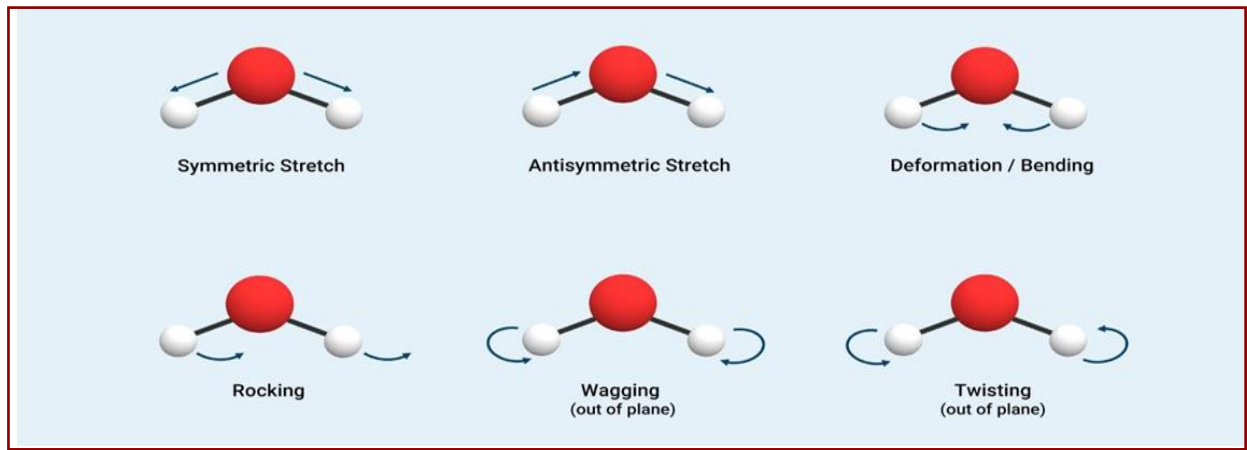
تعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) من أهم التقنيات التحليلية المستخدمة في دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. اكتشف العالم البريطاني ويليام هيرشل الأشعة تحت الحمراء سنة 1800م أثناء دراسته للطيف الشمسي. فيزيائياً، تقع هذه الموجات الكهرومغناطيسية الحرارية في الطيف الكهرومغناطيسي بين الضوء المرئي وموجات المايكروويف (Microwave)؛ حيث تمتلك طاقة وتردداً أقل من الضوء المرئي وأعلى من المايكروويف، مما يسمح لها بإثارة الأنماط الاهتزازية والدورانية للجزيئات، ورفع حرارة المواد التي تمتصها نتيجة تحفيز ذراتها وزيادة حركتها الاهتزازية. ورغم أنها غير مرئية للعين المجردة، فإنها تستخدم في تقنيات التصوير الحراري، مما جعلها ركيزة في شتى المجالات الصناعية، والطبية، والتقنية. ولأغراض الدراسة، تنقسم هذه الأشعة إلى ثلاث مناطق رئيسية كما هو موضح في الشكل [33].



الشكل (II-14): تقسيم نطاق الأشعة تحت الحمراء ضمن الطيف الكهرومغناطيسي [34]

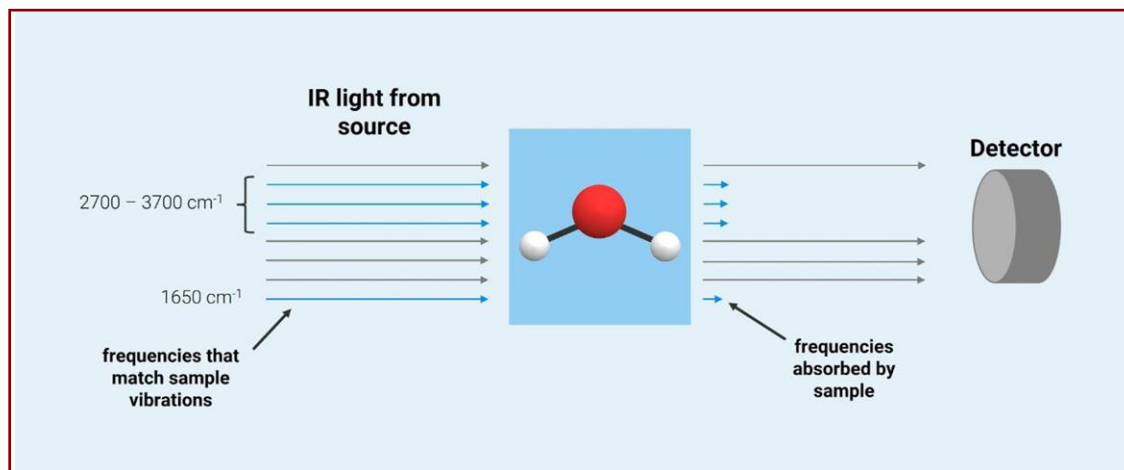
تمتلك الذرات داخل الجزيئات حركات اهتزازية مستمرة حول مواضع اتزانها. حتى في جزيء بسيط مثل الماء (تظهر اهتزازات التمدد المتماثل وغير المتماثل لجزيء الماء في المجال: 2700 Cm^{-3} إلى 3700 Cm^{-3} بينما يظهر اهتزاز الانحناء (Bending vibration) 1650 Cm^{-3} ، لذلك سيمتص الماء طاقات ضوء الأشعة تحت الحمراء)، ويمكن للجزيئات أن تظهر عدة أنماط اهتزازية مختلفة تبعا لطبيعة الروابط الكيميائية وتركيب الجزيء، تشمل: التمدد المتناظر، التمدد غير المتناظر، اهتزاز الانحناء أو التشوه، التآرجح، الالتواء، والاهتزاز المتذبذب.

يرتبط كل نمط اهتزازي بتردد مميز يعتمد على نوع الروابط الكيميائية وكتلة الذرات المرتبطة، وتكون هذه الترددات متوافقة مع نطاق الأشعة تحت الحمراء المتوسطة في الطيف الكهرومغناطيسي، لذلك تعد منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة الأكثر استعمالا في دراسة الاهتزازات الجزيئية.



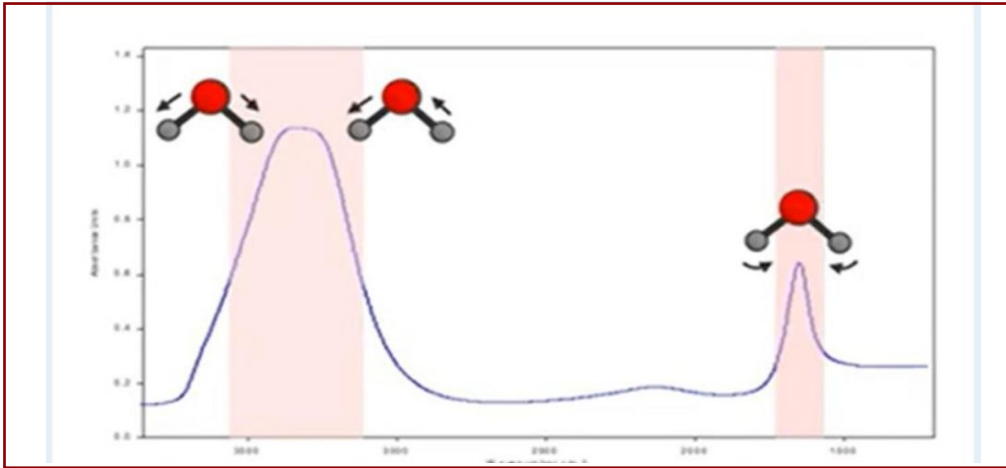
الشكل (II-15): الأنماط الرئيسية للاهتزازات الجزيئية في مطيافية FTIR [34].

عند مرور الأشعة تحت الحمراء عبر جزيء الماء، تمتص الجزيئات جزءاً من الطاقة عند ترددات محددة توافق اهتزازاتها الطبيعية.



الشكل (II-16): تمثيل تخطيطي لامتناص الأشعة تحت الحمراء بواسطة جزيء الماء [34].

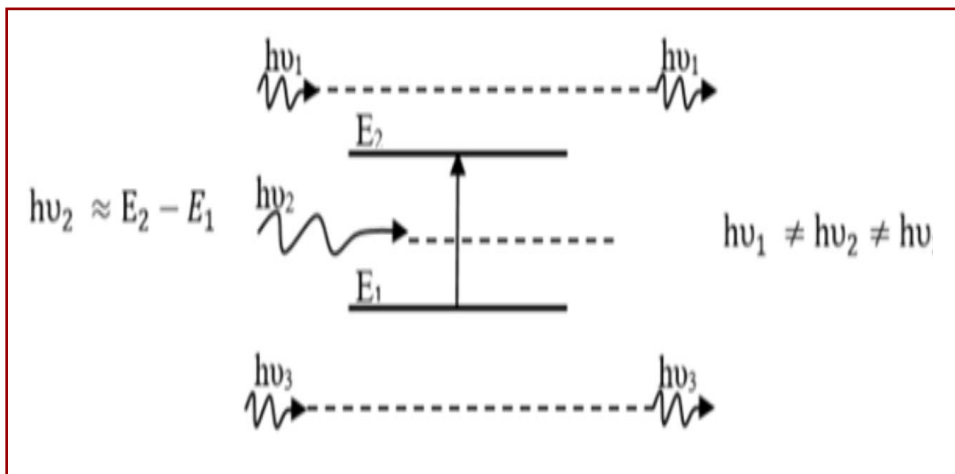
بعد الكشف عن ضوء الأشعة تحت الحمراء، يمكننا رسم المعلومات المستقاة من الكاشف لإنشاء طيف الأشعة تحت الحمراء. يظهر طيف FTIR الترددات التي امتصتها العينة نتيجة انتقالاتها الاهتزازية، وبالتالي الاهتزازات التي أُثِّرت عند مرور ضوء الأشعة تحت الحمراء عبرها، وبما أن لكل نوع كيميائي اهتزازات بترددات مختلفة، فإن الطيف الناتج لكل مركب سيكون فريداً، يمثل الطيف تحت الأحمر بصمة مميزة للمركب الكيميائي يمكن استعمالها في التعرف على المادة [33].



الشكل (II-17): بصمة الأشعة تحت الحمراء لجزيئات الماء [34]

II-4-2-1-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR :

يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز [34]، يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [35]، والشكل (II-13) يمثل مخطط لهذه الظاهرة:



الشكل (II-18): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [36].

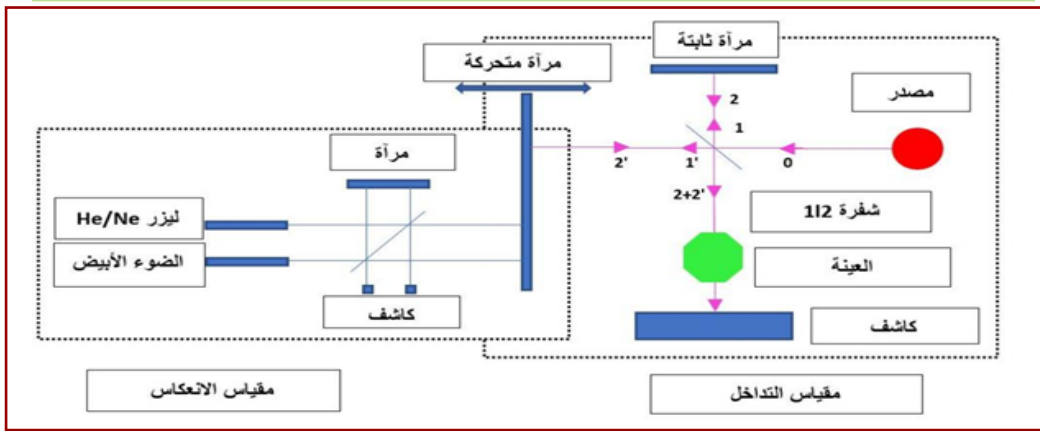
يوضح الشكل (II-7) الفوتون الوحيد الذي يمتص هو فوتون $(h\nu)$ طاقته المساوية لفارق الطاقة، (E_2-E_1) ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيئات [37].

II-4-2-2-2 مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR :

يعتمد مبدأ عمل جهاز FTIR على المراحل التقنية التالية: [38].

- انبعاث الأشعة: يصدر الجهاز حزمة من الأشعة تحت الحمراء من مصدر إشعاعي مناسب.

- **تجزئة الحزمة:** تمر الحزمة عبر مجزئ شعاع (Beam Splitter) يقسمها إلى مسارين؛ الأول ينعكس باتجاه مرآة ثابتة، والثاني يتجه نحو مرآة متحركة.
- **التداخل والتحليل:** ثم تعاد الحزمتان للاندماج وتكوين نمط تداخل يعرف بالتداخل الضوئي يمر عبر العينة المراد تحليلها.
- **الكشف والتحويل الرقمي:** تصل الأشعة النافذة عبر العينة إلى الكاشف متصلا بنظام تضخيم، حيث يتم تسجيل وقياس شدة الإشارة وتحويلها من تماثلية إلى إشارة رقمية.
- **المعالجة الرياضية:** يجري حساب "تحويل فورييه" (Fourier Transform) للإشارة الرقمية، وهي عملية رياضية تحول إشارة التداخل من المجال الزمني إلى المجال الترددي للحصول على طيف الامتصاص، مما ينتج عنه طيف الأشعة تحت الحمراء النهائي.



الشكل (II-19): مخطط تخطيطي لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) [37]

II-5- التكامل بين تقنيتي FTIR و XRD :

يتم دمج الطريقتين (FTIR + XRD) لتوصيف المواد بشكل كامل؛ حيث تسمح تقنية XRD وتحليل ريتفيلد بتحديد البنية البلورية وترتيب الذرات داخل الشبكة البلورية، بينما تستخدم مطيافية FTIR لدراسة الروابط الكيميائية والزمر الوظيفية والاهتزازات الجزيئية، ويساهم التكامل بين التقنيتين في توصيف المواد توصيفا بنويويا وكيميائيا شاملا [32].

II-6- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) :

تستخدم مطيافية UV-Vis لدراسة الخصائص البصرية للمواد، مثل الامتصاصية والنفذية وفجوة الطاقة كما تستخدم لتقدير فجوة الطاقة البصرية (Eg)، تعد الأشعة فوق البنفسجية جزءا من الطيف الكهرومغناطيسي، وتوجد طبيعيا ضمن الإشعاع الشمسي كما يمكن توليدها صناعيا، وتنقسم الأشعة فوق البنفسجية إلى ثلاث مجالات رئيسية حسب الطول الموجي.

✓ UVA الأمواج الأكثر طولاً (320-400 nm).

✓ UVB الأمواج المتوسطة الطول (240-320 nm).

✓ UVC الأمواج الأقل طولاً (200-240 nm).

ترتبط طاقة الإشعاع عكسيا مع الطول الموجي؛ لذلك تزداد الطاقة كلما قصر الطول الموجي [33].

II-6-1- تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية (UV_Visible) :

• اختيار مذيب شفاف في المجال الطيفي المدروس (Solvent Selection):

يجب اختيار مذيب شفاف تماما في المدى الموجي المراد قياسه. على سبيل المثال، الماء والإيثانول مناسبان جدا في مدى فوق البنفسجي لأنهما لا يظهران امتصاصا كبيرا فوق 200 nm تقريبا.

• التخفيف والتخفيف (Dilution):

يحضر المحلول بتركيز منخفض جدا لتفادي ظاهرة الامتصاص الذاتي الزائد عن حد كاشف الجهاز. يفضل أن تكون قيمة الامتصاصية ضمن المجال $0.1 < A < 1$ لضمان دقة القياسات وفق قانون بير-لامبرت.

يوضع المحلول المحضر في جهاز التحريك لمدة 20 دقيقة لضمان التجانس وعند انتهاء الوقت نأخذ بالعينة الواحدة ثم نحافظ على تجانس المحلول قبل إجراء القياسات الطيفية.

• تجهيز خلايا القياس (Cuvettes Cleaning):

تستخدم خلايا الكوارتز في قياسات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) وتحديداً عند أطوال موجية أقل من 350 نانومتر لأن الزجاج العادي يمتص هذه الأشعة ويمنع مرورها. تنظف الخلايا باستعمال الماء المقطر والمذيب المستخدم لتفادي التلوث أو امتصاص الشوائب، ثم تمسح واجهاتها الخارجية الشفافة بورق تنظيف العدسات الناعم لإزالة أي آثار للسوائل.

II-6-2- مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) :

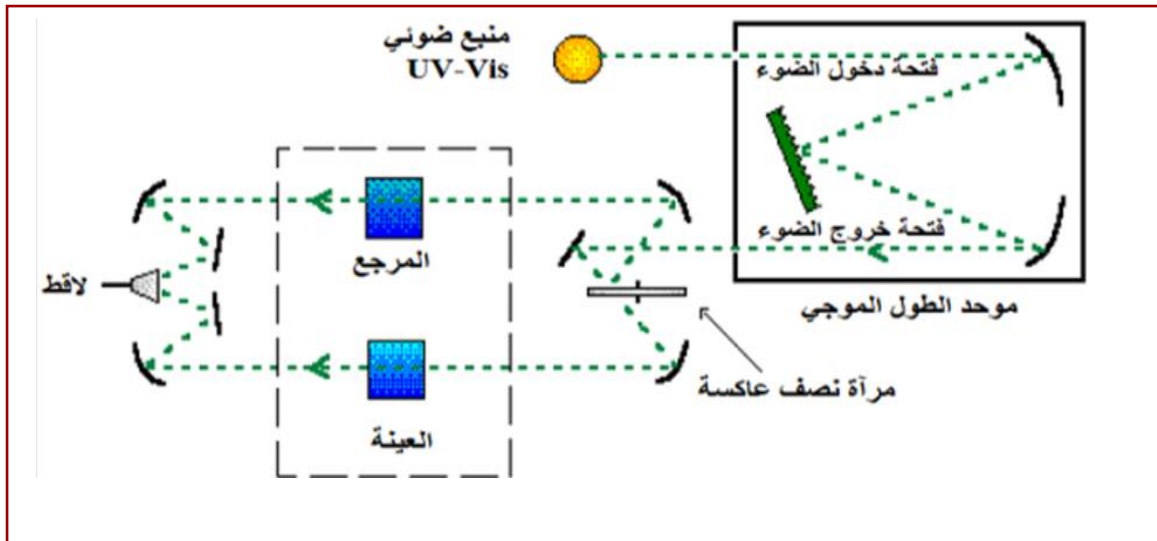
تعتمد تقنية UV-Vis على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة وامتصاصه عند أطوال موجية محددة، حيث تمتص العينة جزءا من الإشعاع الساقط بينما ينفذ الجزء المتبقي عبرها، يؤدي امتصاص الطاقة الضوئية إلى إثارة إلكترونات المادة وانتقالها من مستويات الطاقة الدنيا إلى مستويات طاقة أعلى، مما يحفز انتقال الإلكترونات من مستويات الطاقة الأرضية (الدنيا) إلى مستويات أعلى [39].

II-6-3- مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على التسلسل الفيزيائي التالي:

- **توليد الإشعاع:** تنطلق حزمة ضوئية من منبع مزدوج يتكون أساسا من مصباحين متكاملين مصباح الديتريوم (للأشعة فوق البنفسجية) ومصباح التنغستن (للأشعة المرئية).
- **توحيد اللون (الترشيح):** تمر الحزمة الضوئية عبر موحد اللون (Monochromator) لفرزها، بحيث يصدر في كل مرة شعاعا فوتونيا ذو طول موجي أحادي ومحدد بدقة.
- **انشطار الحزمة:** توجه الحزمة الفوتونية نحو مرآة نصف عاكسة (شاطرة للضوء) لتتقسم إلى حزمتين متطابقتين؛ تخترق الأولى العينة المراد دراستها، بينما تمر الثانية عبر عينة المرجع (والتي تكون غالبا من الزجاج أو المذيب النقي).

- **الكشف والمعالجة:** تصل الحزمتان النافذتان إلى كاشف ضوئي يقارن بين شدتيهما تلو الأخرى، ومن ثم ترسل الإشارات إلى نظام حاسوبي لرسم طيف الامتصاص أو النفاذية بدلالة الطول الموجي [40]. ويظهر الشكل (II- 19) أدناه مخططا توضيحيا لمسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل (II- 20): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [41].

بناء على معطيات التحليل الطيفي للغشاء الرقيق في مجالي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، تم تمثيل طيف النفاذ البصري بدلالة الطول الموجي. ويستفاد من هذه المنحنيات بشكل أساسي في استخلاص وتحديد مجموعة واسعة من الخصائص الضوئية الهامة [42].

II-7-الخلاصة :

تم التطرق في هذا الفصل إلى انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعا لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها. بحيث تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه سابقا، وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية.

بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها وأخيرا انعراجها على البلورات معقبن فيه بشكل غير مستفيض، تم التطرق إلى باقي طرق التحليلية المستعملة لتحديد خواص مركب $La_2Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ وهي مطيافية الأشعة تحت الحمراء وتحليل الطيفي فوق البنفسجية.

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

المراجع

- [1] سماحي إ، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المسربة على مساند منال زجاج"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (8104).
- [2] Zonveld, F. W. "Spectacular rediscovery of the original prints of radiographs Roentgen sent to Lorentz in 1896." *Insights into Imaging*, Vol. 11, Article 46, (2020). DOI: <https://doi.org/10.1186/s13244-020-00846-x>
- [3] Martins, K. "Discovery of X-Rays." *World History Encyclopedia*, (2024).
- Megalopoulos, N., et al. "X-ray sources: 125 years of developments of this intriguing technology." *Physica Medica*, Vol. 79, pp. 162–187, (2020). DOI: [https://doi.org/10.1016/j.ejmp.\(2020.07.21\)](https://doi.org/10.1016/j.ejmp.(2020.07.21))
- [4] م. يوسري، "الباب الخامس – حيود الأشعة السينية في البلورات -5"، جامعة المنصورة، مصر. (2016)
- [5] M. Lifa Said. "Synthèse, caractérisation et étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium $Na_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ et de l'acide oxalique $2[1/2(C_2H_2O_4)] \cdot C_2H_1O_4 - (H_3O^+) \cdot 2(H_2O)$." Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2009).
- [6] أ.د. م. نصر الدين. "الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها." الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، (2008).
- [7] س. تامة. "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$." مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2013).
- [8] س. بضياف. "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية." مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2012).
- [9] I. Boudraa. "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V." Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [10] د. م نصر الدين. "الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها." الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، (2008).
- [11] A. Ali, Y. W. Chiang, R. M. Santos. "X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions." *Minerals*, Vol. 12, No. 2, Article 205, (2022).
- [12] D. J. Bell. "Coolidge tube." *Radiopaedia.org*, DOI: 10.53347/rID-8450, (2020).
- [13] ي. فانزي "دراسة خصائص الفيزياء – إيكولوجية لمركبات البراونمليريك $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ($0 < x \leq 0.3$)". مذكرة ماستر جامعة الوادي الجزائر (2019).

- [14] الموسوعة العربية، "ر. فيلهلم كونراد" (-، دمشق، سوريا، متاح على: arab-ency.com.sy) تاريخ الاطلاع: (31 مايو 2026).
- [15] "الانعراج في البلورات: النظم البلورية وشبكات برافيه"، الموسوعة العربية، اطلع عليه بتاريخ: (1 جوان 2026)، am 8:30 متاح على الرابط: <https://share.google/qw9Dp19QgVvTtU1TD>
- [16] ن. أبو عيسى، وم. خضور، "الأشعة السينية (تصوير-)", موسوعة العلوم والتقانات، الموسوعة العربية، دمشق، سورية، متاح على الرابط: arab-ency.com.sy، تاريخ الاطلاع: (2026/06/01).
- [17] عسيري، أ. فهد، " الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها". بحث تخرج لنيل درجة البكالوريوس في الفيزياء، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الملك خالد، المملكة العربية السعودية (2022).
- [18] ف. عوض، ع. الزغب، "الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق، دمشق، (2013-2014).
- [19] Helmenstine, A. (2025, July 5). "التركيب البلوري — الأنظمة البلورية وشبكات برافاي". Science Notes. متاح على: <https://sciencenotes.org/crystal-structure-crystal-systems-and-bravais-lattices> (تاريخ الاطلاع: 1 يونيو 2026، 8:30 صباحًا).
- [20] ط. عذاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة، مصر، (2008).
- [21] A. Le Bail, "Power Diffraction II", NIST Special Publication, N°846, (1992).
- [22] M. Elyes Dib, "Thèse magister d'état", (2010).
- [23] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيرى، "سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية: فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، القاهرة، مصر، (2005).
- [24] م. نصيرة، "استعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب $CaFeO_2$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضرة الوادي، الجزائر، (2012).
- [25] س. برحومة - ن. حومدي، "دراسة البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ " مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2017).
- [26] س. حريز بالقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ باستعمال انعراج الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2013).
- [27] ع. بابكر حسب الرسول العطا، ت. يوسف عبد الدائم عيسى، ت. ناصر أحمد على، "تحديد تراكيز العناصر المكون للشعر باستخدام جهاز فلورة الأشعة X"
- [28] "Tutorial review on catalyst characterization and materials preparation for X-ray powder diffraction analysis", Applied Catalysis A: General, (2025).
- [29] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, (1978).

- [30] س. سلمان جباد، "تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، مذكرة بكالوريوس، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، (2016).
- [31] ف.أ. حسين قادر، ف.م. طعمة عباس، "تحضير مركب (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) النانوي بطريقة السول جول ودراسة خصائصها التركيبية"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 29 العدد 1 (2016).
- [32] ض. ي، "دراسة تطور الخصائص البنيوية لمركبات بطريقة رينفولد"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (19 جوان 2021).
- [33] ر. م. محمد، "الطيف الكهرومغناطيسي"، قسم الإلكترونيات والكهرباء، (2019).
- [34] BRUKER CORPORATION, (2026). What is FT-IR Spectroscopy? Bruker Optics. Available at: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (Accessed: 31 May 2026) (12:19 am).
- [35] س. بضياف، "تحديد التركيبي للجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل الكثبان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، اطروحة دكتورا، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2016)
- [36] D, Ouarda. Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique. Diss. Thèse de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [37] ز. فرحات حميدة، ص. صمامة، "دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة تطعيميا مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co) "مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضرة الوادي، الجزائر، (2020).
- [38] W. Hamd, "Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", thèse de doctorat, Université de limoges. (2009) ,
- [39] المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، "طرق التحليل الطيفي"، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، المملكة العربية السعودية، (1429 هـ).
- [40] ن. تومي، "دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S²⁻) على الخصائص البنيوية والضوئية الأغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) المحضر بطريقة الحمام الكيميائي"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، كلية العلوم الدقيقة، جامعة حمه لخضرة الوادي، الجزائر، (2019).
- [41] A. Hammouda, "Elaboration et caractérisation de nanoparticules pérovskites LaFeO₃ par différentes voies", Mémoire de Master, Université Saad Dahleb Blida 1, p. 41, Algérie (2021) .
- [42] J. T. Bushberg, J. A. Seibert, E. M. Leidholdt, J. M. Boone, "The Essential Physics of Medical Imaging" 3rd Edition, Lippincott Williams & Wilkins, (2012).

[43] S. Speakman ،T. Degen ،M. Sadki ،M. Gateshki ،E. Bron ،"What's next with HighScore(Plus) – One Stop Shop Automation and More" ،Presented at Denver X-ray Conference 2024 ،Malvern Panalytical ،(2024).

الفصل الثالث

تحضير ودراسة الخواص
البنيوية والبصرية للمركب



III-1-المقدمة:

يهدف دراسة الخواص البنيوية والبصرية للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ، اعتمدنا على طريقة المحلول-هلام (Sol-Gel) لتحضير العينات، نظرا لما توفره من تجانس كيميائي مرتفع على المستويين الجزيئي والذري، إضافة إلى قدرتها على التحكم في حجم الحبيبات النانوية وتوزيعها الحجمي، وهو ما يعد عاملا حاسما في تحسين الخواص البصرية والتحكم في فجوة الطاقة.

يتناول هذا الفصل عرضا تفصيليا لمراحل الدراسة التجريبية، بدءا من تحضير العينات على شكل مسحوق نانوي باستخدام طريقة المحلول-هلام، مروراً بإجراء قياسات انعراج الأشعة السينية وتسجيل البيانات، وصولاً إلى تحليل أنماط الانعراج باستخدام طريقة تحسين ريتفيلد (Rietveld Refinement) بالإضافة إلى قياسات الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية. وفي الختام، يتم عرض النتائج المتحصل عليها مع تقديم توصيف دقيق للبنية البلورية للمركب المدروس، وبيان تأثير نسب التطعيم على معالم الشبكة البلورية.

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

تعد طريقة المحلول-هلام (Sol-Gel) إحدى أهم تقنيات الكيمياء الرطبة (Wet Chemistry) المستخدمة في تحضير المواد النانوية والأكاسيد المعقدة، وترتكز هذه الطريقة على تحول المادة من طور سائل يعرف بالمحلول (Sol)، وهو نظام يتكون من جسيمات صلبة موزعة في وسط سائل، إلى طور صلب مرن يسمى الهلام (Gel)، يتمثل في شبكة ثلاثية الأبعاد متصلة تتخللها مسام دقيقة.

تمتاز هذه التقنية بقدرتها العالية على تحقيق توزيع متجانس للأيونات المختلفة على المستوى الجزيئي، مثل أيونات اللانثانوم والنحاس والحديد والمنغنيز، مما يتيح تحضير مادة $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ بنقاوة كيميائية مرتفعة ودرجة تبلور جيدة عند درجات حرارة أقل مقارنة بالطرق التقليدية. ويسهم ذلك بشكل مباشر في تحسين موثوقية دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للمادة المحضرة.

عقب تكون الهلام، يخضع لمعالجة حرارية أولية عند درجة حرارة مناسبة بهدف إزالة المذيب وبقايا المركبات العضوية، ثم يجفف للحصول على مسحوق أولي. بعد ذلك، يخضع هذا المسحوق لعملية تكليس (Calcination) عند درجات حرارة مضبوطة، وذلك لتعزيز التبلور والوصول إلى الطور البلوري المستقر حرارياً المرغوب فيه.

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في تصنيع مركبات البيروفسكايت الثنائية، نظراً لقدرتها على إنتاج مواد ذات تجانس فائق وحجم حبيبي دقيق، مما يرفع من جودة وكفاءة العينات المحضرة.

III-3- المواد الأولية والأدوات المستعملة في التحضير:**III-3-1 المواد المستعملة في تحضير العينات**

خصائص المواد والأدوات الأولية المستعملة في تحضير العينة كما هو موضح في الجدول (III-1)

جدول (III-1): المواد الكيميائية المستعملة في تحضير العينات

| المادة الكيميائية (Reagent) | الصيغة الكيميائية (Formula) | الكتلة المولية (g/mol) | الدور في التجربة |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| أكسيد اللانثانوم | La_2O_3 | 325.82 | مصدر أيونات La^{+3} |
| نترات النحاس | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 241.56 | مصدر أيونات Cu^{+2} |
| نترات الحديد | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 403.86 | عنصر التطعيم Fe^{+3} |
| أكسيد المنغنيز | MnO_2 | 86.938 | مصدر $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ |
| حمض الستريك | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 192.12 | محفز |
| الماء المقطر | H_2O | 20 | وسط مذيب |

أثناء دراستنا للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ تم التغيير في نسبة التطعيم المضاف بعنصر الحديد في مواضع النحاس في كل مرة بالنسبة: $X = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$

• العوامل المساعدة (Complexing & Chelating Agents):

حمض الستريك (Citric Acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)): ويستخدم كمحفز يعمل على تسريع التفاعل وربط الأيونات المعدنية وضمان توزيعها المتجانس ومنع ترسبها بشكل منفصل [1].

الإيثيلين جليكول (Ethylene Glycol): يعمل كعامل مساعد على البلورة وتشكيل الشبكة الهلامية [1].

حمض الازوت (Nitric acid (HNO_3)): يساعد حمض النترريك في إذابة الأكاسيد وتحويلها إلى نترات قابلة للتجانس داخل المحلول.

الماء المقطر (Distilled Water): مذيب لتحضير المحاليل الابتدائية.

• الأدوات المخبرية الأساسية:

ميزان إلكتروني عالي الدقة (Stoichiometric amounts): لوزن الكميات بدقة.

المحرك المغناطيسي المسخن (Magnetic Stirrer with Hot Plate): لضمان تجانس المحلول عند درجة حرارة ثابتة.

الفرن الكهربائي (Muffle Furnace): لإجراء عمليتي التخليص والتليد والوصول إلى الطور البلوري النهائي

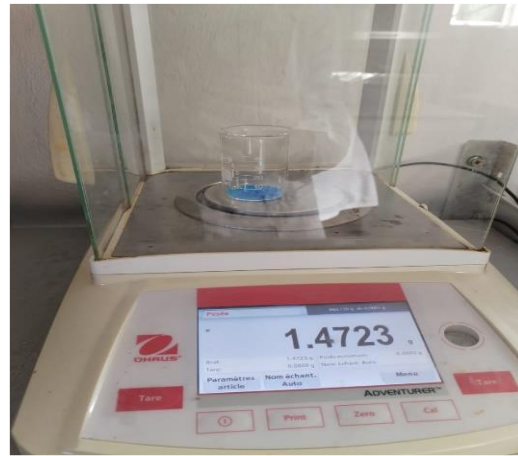
III-2-3 خطوات تحضير العينات بطريقة المحلول - هلام

• مرحلة إذابة المواد الأولية:

تم تحضير عينات المركبات المراد دراستها على هيئة مساحيق باستخدام تقنية المحلول-الهلامي (Gel-Sol)، حيث قمنا بوزن الكميات الستوكيومترية المطلوبة من المواد الأولية باستعمال ميزان الكتروني عالي الدقة (أنظر الى الملحق أ)، اذبيت المواد الأولية تدريجيا في 80ml من الماء المقطر مع التحريك المستمر باستعمال محرك مغناطيسي مع تسخين معتدل لضمان التجانس الكامل للمحلول، قمنا باضافة قطرات من حمض الازوت HNO_3 . بعد ذوبان جميع العناصر اضيف حمض الستريك بوصفه عاملا محفز لتحسين التجانس الكيميائي بين الايونات المعدنية، ومحلول الايثيلين غليكول للمساعدة في عملية البلورة وتكوين الشبكة الهلامية بواسطة سحاحة تدريجيا بعد تجانس المحلول قمنا برفع درجة الحرارة لـ 10°C في كل دقيقة حتى الوصول لـ 130°C ويترك المزيج حتى تشكل هلام متجانس لزج.



2- خلط العينات في بيشر



1- وزن العينات



4 - وضع العينات في جهاز الرج المغناطيسي



3- اذابتها بالماء المقطر واضافة حمض النتريك

الشكل (III-1): توضيح مراحل الخطوة الأولى

• مرحلة الكلسنة (المعالجة الحرارية 1)

جفف الهلام لإزالة المذيب وبقايا المركبات العضوية برفع درجة الحرارة إلى 350°C للوصول إلى مرحلة الاحتراق التام قصد التخلص من اضافات العضوية [2]، قمنا بطحن المسحوق الناتج جيدا باستخدام الهاون للحصول على مسحوق ناعم. خضع المسحوق الناتج لعملية تكليس عند درجة حرارة 600°C لمدة 10h بهدف إزالة المركبات العضوية وتحفيز تشكل الطور البلوري في إناء خزفي مقاوم لدرجات الحرارة المرتفعة، وإدخاله إلى الفرن.



3- سحق العينة في الهاون



2- تشكيل العينة بعد الحرق



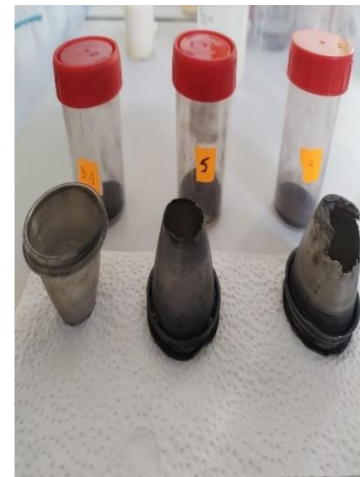
1- تشكيل الهلام



5- وضع العينة في الفرن



4- وضع العينة في إناء مقاوم للحرارة



الشكل (III-2): مراحل الكلسنة

● مرحلة تشكيل الأقراص

تم تحضير الأقراص انطلاقاً من المساحيق المحضرة مسبقاً بعد عملية الكلسنة، حيث تم وزن 1 غ من كل عينة ووضعها داخل قالب كبس معدني مخصص. بعد ذلك، خضعت العينات لعملية ضغط هيدروليكي تحت ضغط مقداره 3Ton/cm لمدة 10 min. أسفرت هذه العملية عن تشكيل أقراص متراسة ومتجانسة بقطر 13mm.

الهدف من هذه المرحلة تقليل المسافات الفاصلة بين الحبيبات، بما يسهل حدوث ظاهرة الانتشار التي تعزز التفاعل بين مختلف العناصر الكيميائية، مما يؤدي إلى تكوين المركب المطلوب. وتعد هذه المرحلة بالغة الأهمية، إذ يتطلب إعطاؤها عناية خاصة للمساهمة في تحسين بعض العيوب البلورية.



تشكيل القرص



العينة في قالب لتشكيل أقراص



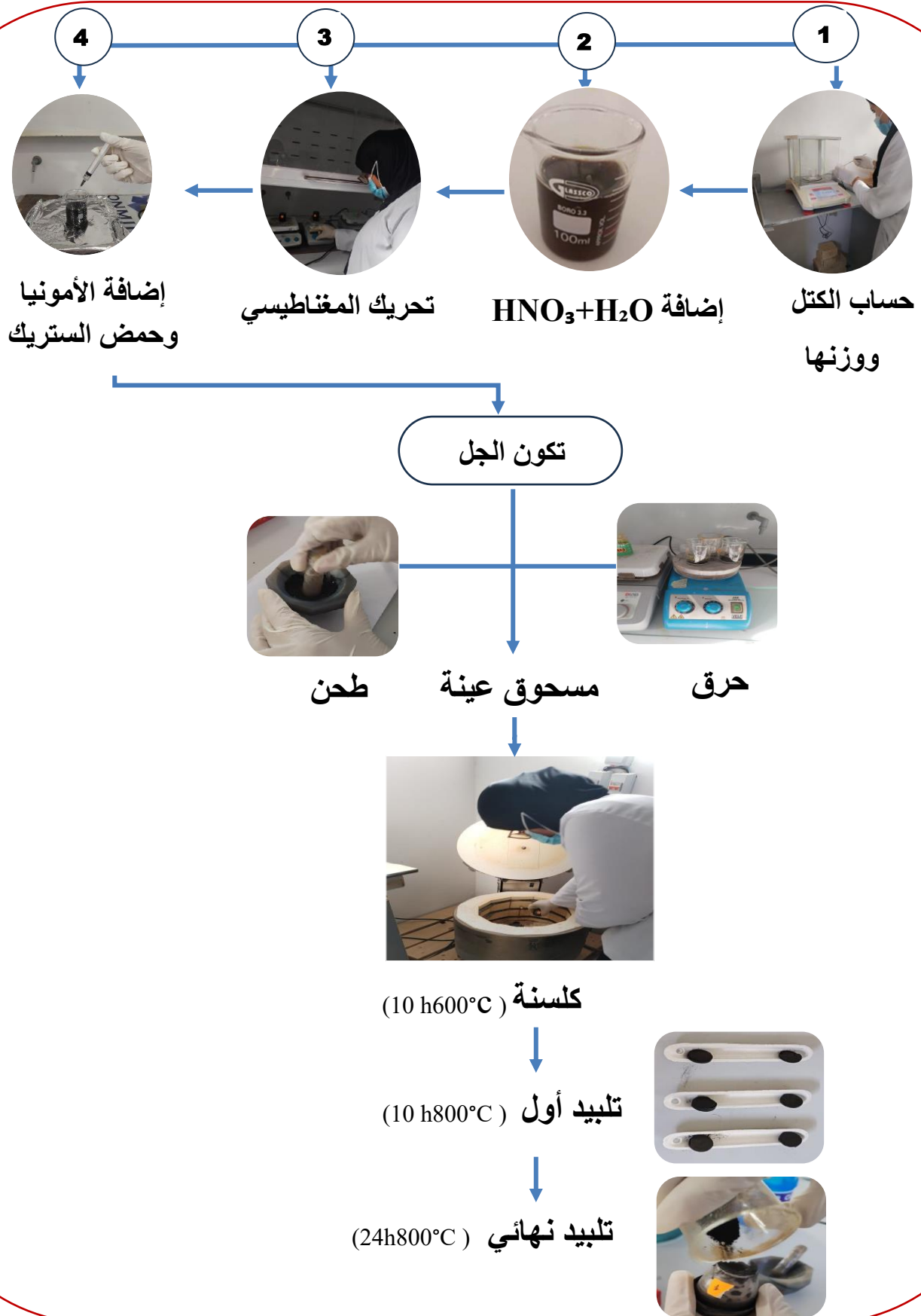
آلة الضغط هيدروستاتيكي

الشكل (III-3): مراحل تشكيل الأقراص

● مرحلة التلييد (المعالجة الحرارية) (2)

خضعت الأقراص لعملية تلييد حراري داخل فرن كهربائي عند درجة 800°C لمدة 10h، بعد ذلك تطحن العينات مجدداً باستعمال هاون خزفي ثم يعاد كبسها للحصول على أقراص أكثر تجانساً، تعد عملية التلييد مرحلة حرارية أساسية تجرى عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً تقارب درجة انصهار المركب المطلوب، حيث تلعب دوراً حاسماً في تعزيز نمو الحبيبات البلورية وتحسين الترابط بين الجسيمات وإعادة التنظيم البنيوي داخل الشبكة البلورية. ويساهم ذلك في تقليل المسامية والفجوات بين الحبيبات داخل العينة بشكل ملحوظ، مما يسمح بالحصول على عينات ذات كثافة مرتفعة وتجانس بنيوي. إضافة إلى ذلك، تساهم هذه المرحلة في تقليل الأطوار الثانوية وتحسين نقاوة الطور المتشكل. وتمثل هذه الخطوة خلاصة المراحل الأساسية المعتمدة في طريقة التفاعل في الحالة الصلبة [3].

المخطط التالي يلخص جميع خطوات التحضير:



الشكل (III-4): مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات

III – 4- نتائج ومناقشة دراسة البنية البلورية باستخدام حيود الأشعة السينية XRD

III-4-1- توصيف العينات بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) لدراسة البنية البلورية وتحديد الأطوار المختلفة في المواد الصلبة. وفي هذا الإطار، حضرت العينات المراد تحليلها على شكل مسحوق ناعم ومتجانس باستعمال طريقة المحلول-الهلام (Sol-Gel)، حيث طحنت العينات يدويا باستعمال هاون خزفي. ثم ثبت المسحوق بعناية فوق حامل العينة للحصول على سطح مستوي ومتجانس. وتعد هذه المرحلة ضرورية لضمان الحصول على أنماط حيود دقيقة وذات جودة عالية.

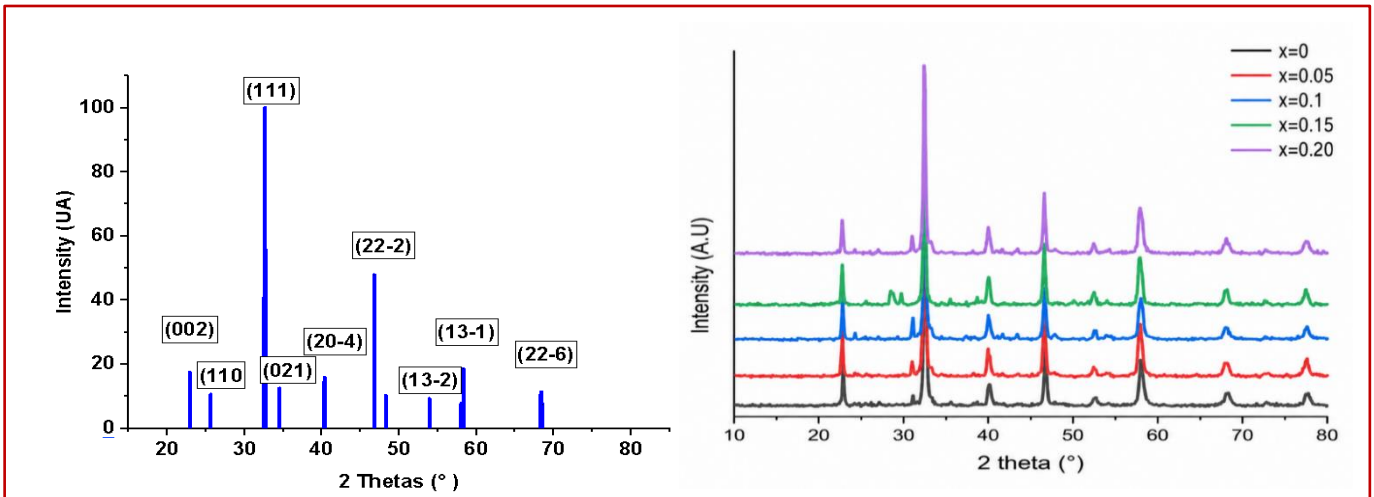
أجريت قياسات انعراج الأشعة السينية باستعمال جهاز الانعراج الآلي للأشعة السينية (XRD) من نوع PROTO AXRD Benchtop، وذلك لدراسة الخصائص البنيوية لمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ عند تراكيز مختلفة من الحديد ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)، استخدم مصدر أشعة من النحاس بطول موجي $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54251 \text{ \AA}$ ، سجلت أنماط حيود الأشعة السينية لجميع العينات ضمن مجال الزوايا المحدد (2θ) الممتد من 10° إلى 80° . وقد كان الجهاز موصولاً بالحاسوب، مما أتاح تسجيل النتائج على شكل مخططات انعراج محفوظة في ملفات إلكترونية قابلة للمعالجة والتحليل اللاحق.



الشكل (III-5): جهاز الانعراج الآلي من النوع PROTO AXRD Benchtop

III-4-2- مخططات الانعراج الاشعة السينية

بعد استكمال جميع مراحل التحضير، تم إخضاع العينات لتحليل الأشعة السينية (XRD)، حيث سجلت شدة انعراج (I) بدلالة الزاوية (2θ) كما هو موضح في الشكل (III-6).



الشكل (6-III): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول الهلام عند 800°C

يوضح الشكل (6-III) تظهر أنماط انعراج الأشعة السينية توافقا جيدا بين النتائج التجريبية والبطاقة المرجعية الصادرة عن قاعدة بيانات JCPDS رقم (00-04900807)، حيث ظهرت القمم الرئيسية عند الزوايا $2\theta = 22.82^\circ, 32.45^\circ, 40.21^\circ, 46.69^\circ, 57.89^\circ$ ، مما يشير إلى تشكل طور المدروس. من خلال المنحنيات نلاحظ ان جميع العينات تتبلور في شكل (معيني) ذو زمرة الفضائية $P2_1/n$ ، وذات ثوابت الشبكة $a=5.5304 \text{ \AA}$ ، $b=5.5304 \text{ \AA}$ ، $c=13.3425 \text{ \AA}$

من جهة أخرى، لوحظت بعض الاختلافات الطفيفة في شدة القمم وعرضها عند بعض قيم 2θ ، إضافة إلى ظهور قمم ثانوية ضعيفة الشدة في النمط التجريبي غير ممثلة في البطاقة المرجعية، مما قد يشير إلى وجود آثار طفيفة لأطوار ثانوية أو شوائب ناتجة عن ظروف التحضير، أو إلى وجود تشوهات بنيوية محلية مرتبطة بالبنية المجهريّة للعينّة، دون أن يكون لهذه الاختلافات تأثير على استقرار الطور البلوري الرئيسي. قد ترتبط هذه الاختلافات أيضا بالإجهادات الداخلية أو بصغر الحجم البلوري للحبيبات النانوية ويلخص الجدول التالي نتائج المقارنة بين القيم المحسوبة والتجريبية :

الجدول (2-III): المقارنة المحسوبة والتجريبية

| القيمة المحسوبة 2θ | القيمة التجريبية 2θ | التواجد | قرائن ميلر (hkl) |
|---------------------------|----------------------------|---------|------------------|
| 22.86 | 22.82 | X | (002) |
| 24.52 | / | ✓ | (110) |
| 32.55 | 32.45 | ✓ | (111) |
| 33.12 | / | X | (021) |
| 40.10 | 40.21 | ✓ | (20 $\bar{4}$) |
| 46.74 | 46.69 | ✓ | (22 $\bar{2}$) |
| 52.54 | 52.59 | ✓ | (13 $\bar{2}$) |
| 58.02 | 57.89 | ✓ | (13 $\bar{1}$) |
| 68.14 | 68.20 | ✓ | (22 $\bar{6}$) |
| 77.57 | 77.75 | ✓ | / |

III-4-3- معالجة البيانات :

تظهر عملية معالجة بيانات انعراج الأشعة السينية (XRD) عدة صعوبات تتعلق بتداخل قمم انعراج وتقاربها، نتيجة تقارب مواقعها الزاوية، مما يؤدي إلى تراكم القمم وصعوبة تحليلها. وقد يرجع ذلك إلى وجود أطوار بلورية متعددة داخل العينة، إضافة إلى صغر الحجم البلوري للحبيبات، والذي يؤدي إلى زيادة عرض القمم [4].

وتبرز هذه المشكلة بشكل أكبر في المواد متعددة الأشكال، مما يتطلب اعتماد طرق تحليل دقيقة لتحسين التوصيف البنيوي وفصل القمم المتداخلة بدقة أكبر. لذلك تستخدم نماذج رياضية وبرمجيات متخصصة لمطابقة البيانات التجريبية مع الأنماط المحسوبة، ويعد برنامج Rietveld من الأدوات الفعالة في هذا المجال، حيث يستخدم في تحسين وتحليل بيانات XRD اعتماداً على طريقة تحسين ريتفيلد (Rietveld Refinement)، مما يسمح بتحسين دقة المعاملات البنيوية ورفع موثوقية النتائج [5].

III-4-4 - تحسين نتائج الانعراج بطريقة Rietveld

يبين الجدول (III-3) القيم النظرية المستعملة في تحسين ريتفيلد.

الجدول (III-3): قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة $P2_1/n$

| ثوابت الشبكة | a=5.5304 Å | | |
|--------------|-------------|--------|--------|
| | b=5.5304 Å | | |
| | c=13.3425 Å | | |
| الذرة | x | y | z |
| O | 0.1114 | 0.3290 | 0.0802 |
| Mn1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Mn2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.5000 |
| Cu1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Cu2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.5000 |
| La | 0.0000 | 0.0000 | 0.2503 |

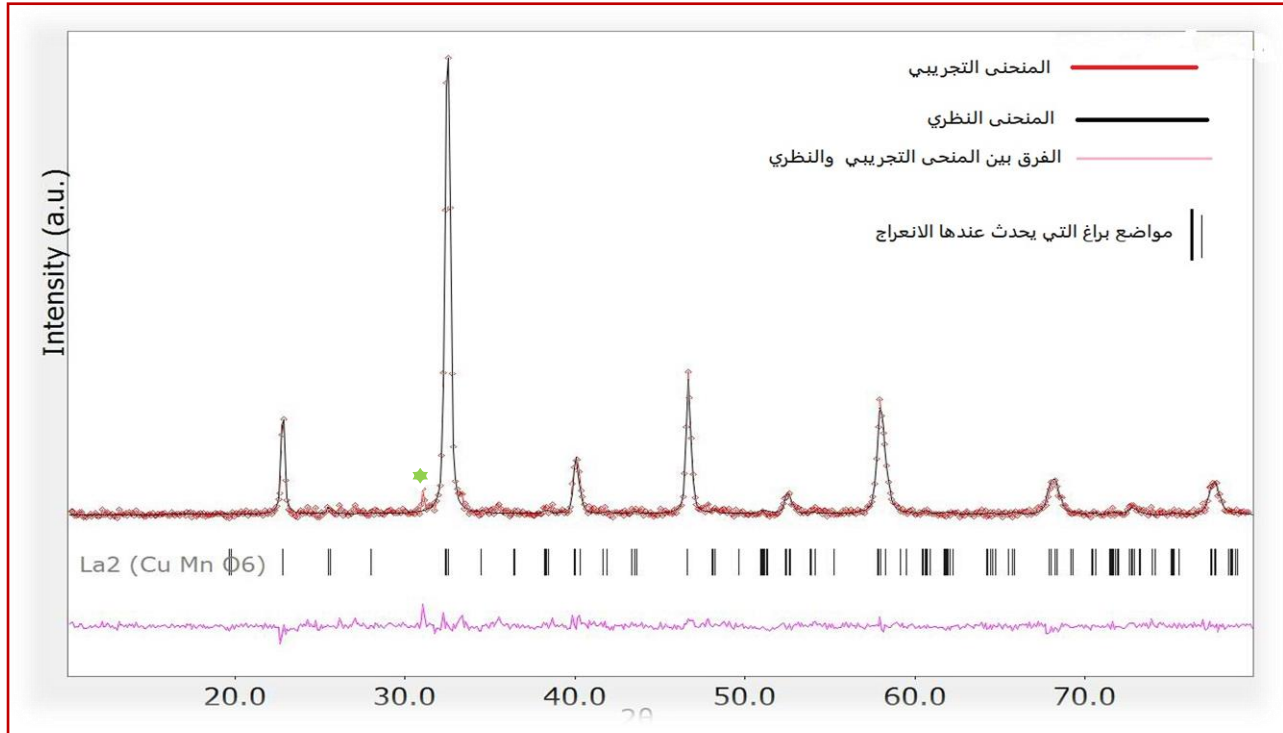
III-4-5 - تحسين أنماط XRD للمركبات $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ $0 \leq x \leq 0.20$

استندت عملية التحسين البنيوي إلى تحليل أنماط انعراج الأشعة السينية للمركبات المحضرة $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ بتراكيز مختلفة لـ $0 \leq x \leq 0.20$ ، وقد أظهرت عملية التحسين توافقاً جيداً بين الأنماط التجريبية والمحسوبة. ويعود ذلك إلى تحقق شروط التحسين البنيوي المطلوبة لطريقة Rietveld التي تعتمد بشكل جوهري على تحقيق أفضل تطابق بين المخططين النظري والتجريبي وفيما يلي عرض تفصيلي للنتائج التي تم التوصل إليها في كل حالة:

III-4-5-1- المركب $(x=0)La_2 Cu MnO_6$

يوضح الشكل التالي نمط انعراج الأشعة السينية للمركب: $La_2 Cu MnO_6$ بعد تطبيق عملية تحسين

ريتيفيلد



الشكل (III-7): تحسين ريتيفيلد لنمط انعراج الأشعة السينية للمركب: $La_2 Cu MnO_6$

يوضح الشكل (III-7) نتيجة تحسين ريتيفيلد لنمط انعراج الأشعة السينية للمركب: $La_2 Cu MnO_6$ حيث يمثل المنحنى الأحمر البيانات التجريبية، بينما يمثل المنحنى الأسود النمط المحسوب، في حين يعبر المنحنى السفلي عن الفرق بينهما. كما تمثل العلامات العمودية مواقع انعكاسات براغ.

تظهر نتائج التحسين في الشكل (III-7) توافقاً جيداً بين النمط التجريبي والنمط المحسوب والمتحصل عليه بعد إجراء التحسين في الزمرة $P2_1/n$ للمركب $La_2 Cu MnO_6$ باستثناء بروز قمة إضافية لا تنتمي للمركب المدروس عند الزاوية $2\theta = 32.2187^\circ$. وتم تدوين النتائج في الجدولين (III-4) و (III-5).

الجدول (III-4): يمثل قيم عوامل الثقة الثوابت الشبكية الخاصة بعد عملية التحسين عند $(x=0)$

| ثوابت الشبكة | | عوامل الثقة | |
|--------------|--------|-------------|--------|
| a | 6.4648 | R_p | 0.1255 |
| b | 6.4856 | R_{exp} | 0.1535 |
| c | 9.1573 | R_{wp} | 0.1864 |
| | | Gof | 1.213 |

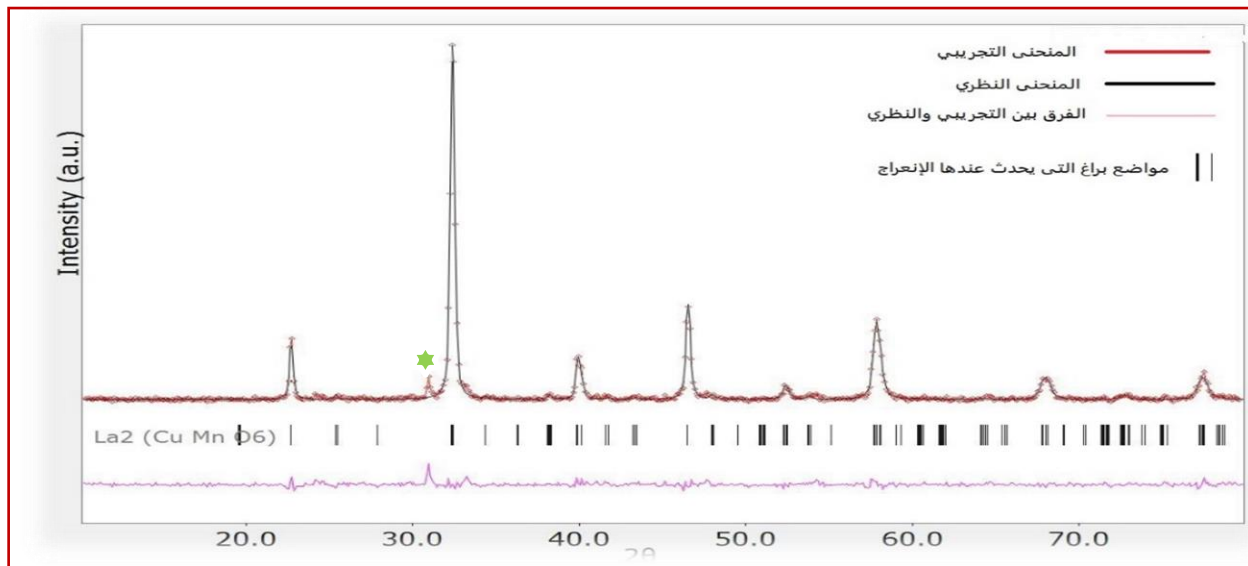
الجدول (III-5): المواقع الذرية ومعاملات الإشغال والإزاحة الحرارية عند $(x = 0)$ بعد إجراء عملية

التحسين لزمرة $P2_1/n$

| الذرة | x | y | z | Occupancy | Uiso |
|-----------------------|--------|--------|--------|-----------|--------|
| O₁ | 0.5565 | 0.4513 | 0.3227 | 1.0 | 0.1938 |
| O₂ | 0.2419 | 0.2928 | 0.4747 | 1.0 | 00 |
| O₃ | 0.5193 | 0.0197 | 0.2199 | 1.0 | 0.0933 |
| Cu₁ | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.85 | 0.0398 |
| Cu₂ | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.15 | 0.0468 |
| Fe | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.15 | 0.0468 |
| La | 0.0093 | 0.0175 | 0.2614 | 1.0 | 0.0033 |
| Mn₁ | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.15 | 0.0358 |
| Mn₂ | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.85 | 00 |

III-4-5-2- المركب $(X=0.05)\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_6$

بعد إجراء عدة دورات من تحسين ريتفيلد تم الحصول في النهاية على تم الحصول في النهاية على نمط انعراج محسن لهذا المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_6$ والموضح في الشكل (III-8)



الشكل (III-8): تحسين ريتفيلد لنمط انعراج الأشعة السينية عند $(x=0.05)$

تظهر نتائج التحسين في الشكل (III-8) والمتحصل عليه بعد إجراء التحسين في الزمرة $P2_1/n$ للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_6$ توافقا جيدا بين النمط التجريبي والنمط المحسوب باستثناء بروز قمة

منفردة زائدة عند الزاوية $2\theta = 30.8764$ لا تنتمي للمركب المدروس، قد تعود هذه القمة إلى آثار طفيفة لطور ثانوي أو إلى تشوهات بنيوية محلية ناتجة عن التطعيم. وقد سجلنا النتائج في الجدولين (6-III) و (7-III).

الجدول (6-III): ثوابت الشبكة البلورية وعوامل الجودة الناتجة عن تحسين ريتفيلد عند ($x=0.05$)

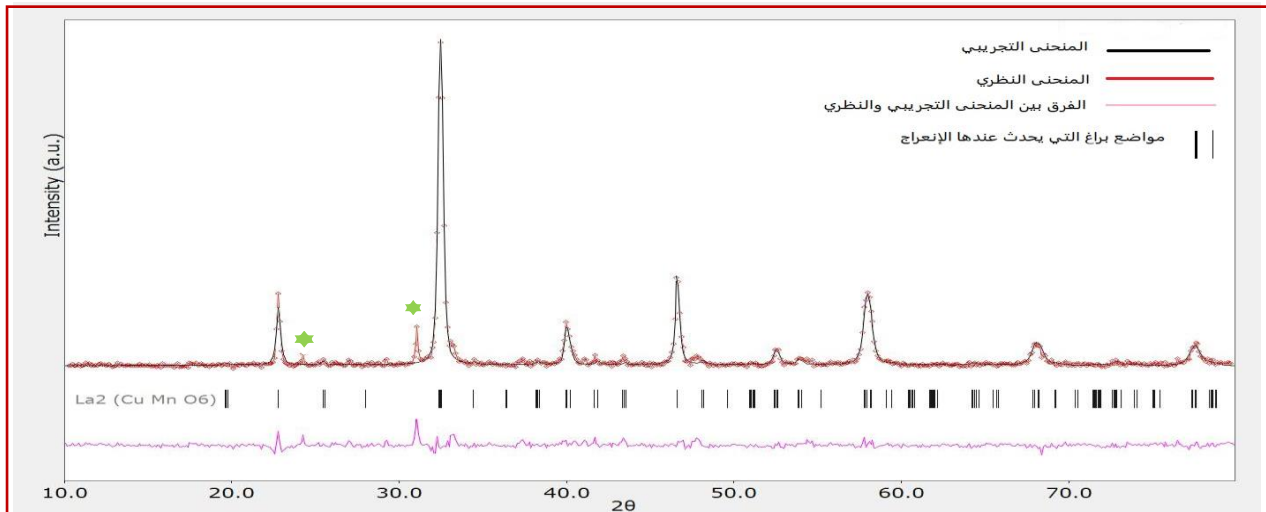
| ثوابت الشبكة | | عوامل الثقة | |
|--------------|--------|-------------|--------|
| a | 5.4959 | R_p | 5.4670 |
| b | 5.5091 | R_{exp} | 5.5104 |
| c | 7.7801 | R_{wp} | 7.7512 |
| | | Gof | 1.280 |

الجدول (7-III): مواقع الذرات في المركب عند ($x=0.05$) بعد اجراء عملية التحسين لزمرة $P2_1/n$

| الذرة | x | y | z | Occupancy | u_{iso} |
|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| O_1 | 0.5261 | 0.4751 | 0.3037 | 1.0 | 0.1470 |
| O_2 | 0.3116 | 0.4183 | 0.4522 | 1.0 | 0.0 |
| O_3 | 0.5155 | 0.0031 | 0.2456 | 3.9529 | 0.0633 |
| Cu_1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.1384 | 0.0033 |
| Cu_2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0016 | 0.0 |
| Fe | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0016 | 0.0 |
| La | 0.0083 | 0.0272 | 0.2663 | 1.0 | 0.0 |
| Mn_1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 1.2579 | 0.0 |
| Mn_2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 1.2945 | 0.0 |

4-III- 5- 3- المركب $(x=0.1)\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_3\text{O}_6$

إن الشكل (9-III) يبين مخطط انعراج الأشعة على مسحوق المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_3\text{O}_6$ المتحصل عليه عند نهاية عملية التحسين.



الشكل (9-III): مقارنة المنحنيين التجريبي والنظري لانعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب عند $(x=0.1)$

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (9-III) والمتحصل عليه بعد إجراء التحسين في الزمرة $P2_1/n$ للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{MnO}_6$ أنه هناك توافقا كبيرا بين المخطط التجريبي والمخطط النظري. ومع ذلك، رصدت قمتان إضافيتان لا تعودان للمركب المدروس عند الزاويتين $(2\theta=24.3771)$ ، $(2\theta=30.9814)$ ، وقد دونت النتائج بالتفصيل في الجدولين (8-III) و (9-III).

الجدول (8-III): يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين عند $(x=0.1)$ في الزمرة $P2_1/n$

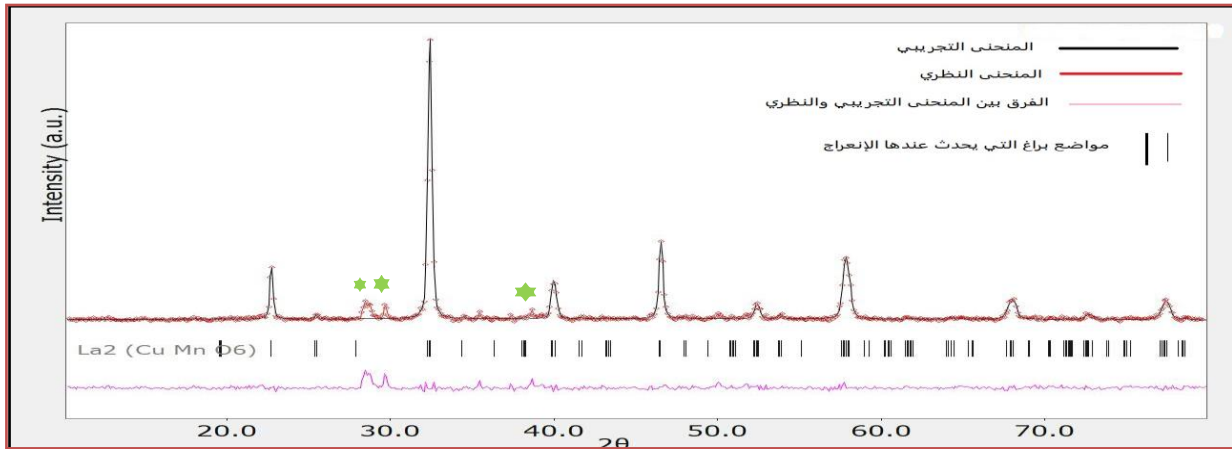
| ثوابت الشبكة | | عوامل الثقة | |
|--------------|--------|-------------|---------|
| a | 5.4946 | R_p | 0.1535 |
| b | 5.5103 | R_{exp} | 0.1609 |
| c | 7.7802 | R_{wp} | 0.2375 |
| | | Gof | 1.47691 |

الجدول (9-III): مواقع الذرات عند $(x=0.1)$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة $P2_1/n$

| الذرة | x | y | z | Occupancy | u_{iso} |
|-------|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| O1 | 0.5893 | 0.3458 | 0.3141 | 1.0 | 0.0521 |
| O2 | 0.3167 | 0.2855 | 0.4875 | 1.0 | 0.0 |
| O3 | 0.4696 | 0.0132 | 0.2394 | 2.4910 | 0.0833 |
| Cu1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.1105 | 0.0762 |
| Cu2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.7001 | 0.0 |
| Fe | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.7001 | 0.0 |
| La | 0.0001 | 0.0232 | 0.2538 | 1.0 | 0.0 |
| Mn1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 1.0004 | 0.0 |
| Mn2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 1.9443 | 0.0 |

4-III-4-5- المركب $(x=0.15)\text{La}_2\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{MnO}_6$

المخطط التالي (10-III) يوضح انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{MnO}_6$ المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين



الشكل (10-III): مخطط انعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين عند $(x=0.15)$

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (10-III) والمتحصل عليه بعد إجراء التحسين في الزمرة $P2_1/n$ للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{MnO}_6$ أنه هناك توافقاً مقبولاً بين المخطط التجريبي والمخطط النظري. ومع ذلك، رصدت ثلاث قمم إضافية غريبة عن الطور المدروس عند الزوايا $(2\theta=28.1176)$ ، $(2\theta=29.8125)$ ، و $(2\theta=38.5793)$ ، وقد دونت النتائج المستخلصة بالتفصيل في الجدولين (10-III) و (11-III):

الجدول (10-III): يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $(x=0.15)$

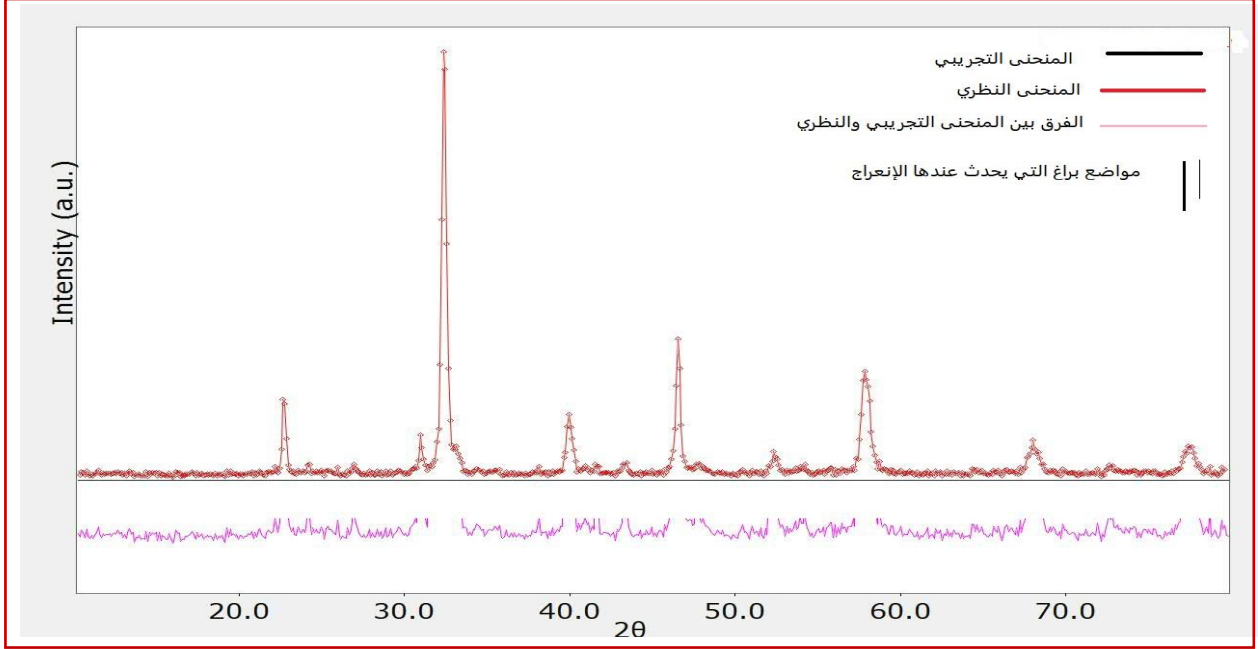
| ثوابت الشبكة | | عوامل الثقة | |
|--------------|--------|-------------|--------|
| a | 5.4142 | R_p | 0.1397 |
| b | 5.4205 | R_{exp} | 0.1527 |
| c | 7.6743 | R_{wp} | 0.2219 |
| | | Gof | 1.5172 |

الجدول (11-III): مواقع الذرات في المركب $(x=0.15)$ بعد إجراء عملية التحسين الزمرة $P2_1/n$

| الذرة | x | y | z | Occupancy | U_{iso} |
|-------|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| O1 | 0.7282 | 0.2099 | 0.5072 | 1.0 | 0.1303 |
| O2 | 0.2956 | 0.2682 | 0.4421 | 1.0 | 0.1002 |
| O3 | 0.5123 | 0.0238 | 0.2983 | 1.9714 | 0.1032 |
| Cu1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 1.0250 | 2.2940 |
| Cu2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.6082 | 0.0240 |
| Fe | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.6082 | 0.0240 |
| La | 0.0002 | 0.0153 | 0.2505 | 1.0 | 0.0042 |
| Mn1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 1.1515 | 0.0237 |
| Mn2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 1.6523 | 0.0146 |

4-III-5-5- المركب $(x=0.2)\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$

إن الشكل ادناه (11-III) يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين.



الشكل (11-III): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين عند $(x=0.2)$

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (11-III) والمتحصل عليه بعد إجراء التحسين في الزمرة للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ أنه هناك تطابق جيد بين المخطط التجريبي والمخطط النظري.

تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

الجدول (12-III): مواقع الذرات عند $(x=0.2)$ بعد اجراء عملية التحسين للزمرة $P2_1/n$

| الذرة | x | y | z | Occupancy | U_{iso} |
|-------|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| O1 | 0.7779 | 0.1947 | 0.4983 | 1.0 | 0.0649 |
| O2 | 0.2862 | 0.2942 | 0.4197 | 1.0 | 0.0 |
| O3 | 0.5255 | 0.0027 | 0.2666 | 1.0693 | 0.0661 |
| Cu1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 2.9353 | 2.4899 |
| Cu2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.6965 | 0.0 |
| Fe | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.6965 | 0.0 |
| La | 0.0009 | 0.0182 | 0.2491 | 1.0 | 0.0 |
| Mn1 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 1.1409 | 0.0 |
| Mn2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 1.7915 | 0.0 |

الجدول (III-13): يمثل قيم عوامل الثقة وثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين عند $(x=0.2)$ في للزمرة $P2_1/n$

| ثوابت الشبكة | | عوامل الثقة | |
|--------------|--------|-------------|--------|
| a | 5.4818 | R_p | 0.1445 |
| b | 5.5137 | R_{exp} | 0.1595 |
| c | 7.7929 | R_{wp} | 0.2156 |
| | | Gof | 1.3655 |

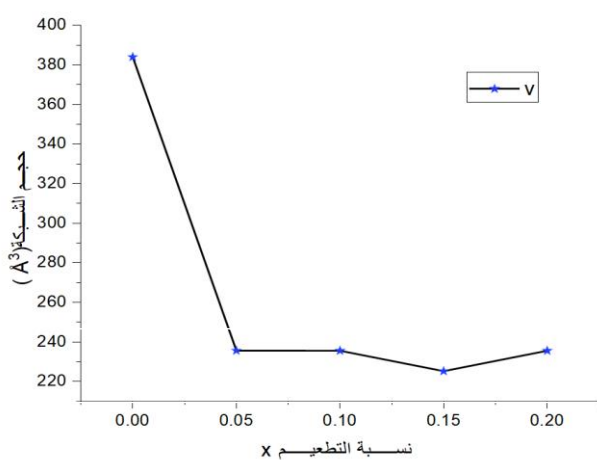
6-III دراسة تأثير التطعيم في المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$

يهدف دراسة تأثير تطعيم الحديد على الخواص البنيوية للمركب المدروس، يوضح الجدول (III-14) والشكل (III-12) تغير ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية الأولية بدلالة نسبة التطعيم x . قد استخدمت قيم ثوابت الشبكة المستخلصة من نتائج تحسين ريتفيلد السابقة، كما تم حساب حجم الخلية البلورية اعتمادا على ثوابت الشبكة البلورية، بهدف إبراز تأثير التطعيم على البنية البلورية واستقرار الشبكة.

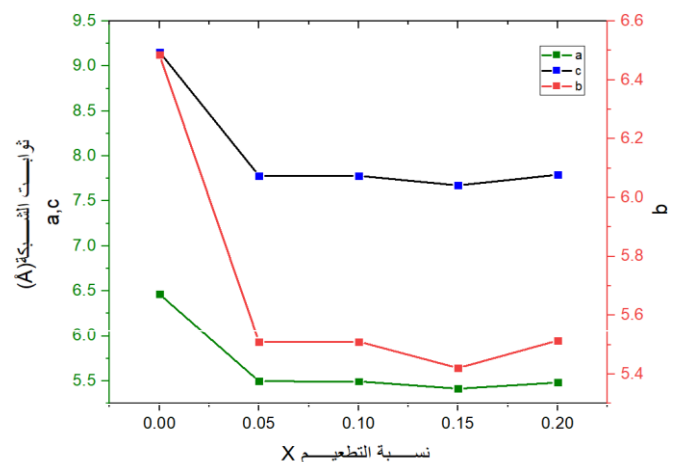
$$V = a \times b \times c \quad (1-III)$$

الجدول (III-14): ثوابت الشبكة وحجم الخلية البلورية للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ عند مختلف قيم x

| x | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a | 6.4648 | 5.4959 | 5.4946 | 5.4142 | 5.4818 |
| b | 6.4856 | 5.5091 | 5.5103 | 5.4205 | 5.5137 |
| c | 9.1573 | 7.7801 | 7.7802 | 7.6743 | 7.7929 |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 383.958 | 235.567 | 235.563 | 225.229 | 235.548 |



B



A

الشكل (III-12): تغير ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية البلورية بدلالة نسبة التطعيم x

تظهر نتائج الشكل (A-12-III) تغيرات ثوابت الشبكة البلورية بدلالة نسبة التطعيم x ، حيث نلاحظ أن ثابت الشبكة: a يمتلك أعلى قيمة عند العينة غير المطعمة: $x = 0$ ثم ينخفض بشكل ملحوظ مباشرة بعد إدخال عنصر الحديد عند $x = 0.05$ قبل أن يستقر نسبيا مع زيادة نسبة التطعيم في العينات اللاحقة. ويعزى هذا السلوك إلى تأثير إدماج أيونات الحديد داخل الشبكة البلورية وما يسببه من تشوهات بنيوية طفيفة. وفي المقابل، يلاحظ أن ثابت الشبكة b يعد الأكثر حساسية لعملية التطعيم، إذ ينخفض بشكل حاد عند أول نسبة تطعيم، ثم يظهر تذبذبا محدودا مع استمرار زيادة قيمة x تغيرا تدريجيا ضمن مجال ضيق، حيث يبقى شبه ثابت مع ميل طفيف نحو الانخفاض، يتبعه ارتفاع نسبي عند أعلى نسبة تطعيم، قد يرتبط هذا السلوك بإعادة ترتيب موضعي للذرات أو بتغيرات طفيفة في التشوه البنيوي مما يدل على استقرار نسبي للبنية البلورية عند نسب التطعيم. مما يعكس استقرارا بنيويا نسبيا على طول هذا المحور البلوري.

من جهة أخرى، يوضح الشكل (B-12-III) تغير حجم الخلية البلورية بدلالة نسبة التطعيم، حيث تمتلك العينة غير المطعمة أكبر قيمة لحجم الخلية. وعند إدخال أول نسبة من عنصر التطعيم ($x = 0.05$) يلاحظ انخفاض حاد في حجم الخلية، مع استمرار زيادة نسبة التطعيم، يظهر حجم الخلية البلورية تغيرات طفيفة تميل إلى الاستقرار، وانخفاض بسيط عند $x = 0.15$ يليه ارتفاع محدود عند أعلى نسبة تطعيم، يعزى هذا السلوك إلى اختلاف أنصاف الأقطار الأيونية والتشوهات البنيوية الناتجة عن إدماج الحديد داخل الشبكة البلورية حيث أن نصف القطر الأيوني للنحاس (0.73 \AA) أصغر من نظيره الحديد (0.87 \AA)، مما يؤدي إلى تغير في التركيب البلوري مصحوبا بتمدد في الشبكة البلورية مما يؤدي إلى تغير المسافات البينية داخل الشبكة البلورية. وانخفاض طول الرابطة Fe-O [6].

7-III- تحديد حجم الحبيبات للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$

لدراسة تأثير التطعيم على الحجم الحبيبي للمركب، اعتمدنا على معادلة ديبيي-شيرر لحساب حجم الحبيبات. [7].

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

حيث

D : القد الحبيبي ويقاس بوحدة (nm). K : ثابت الشكل ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات والذي له قيمة ($K=0.9$).

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

λ : طول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل وتساوي (1.54251 \AA)

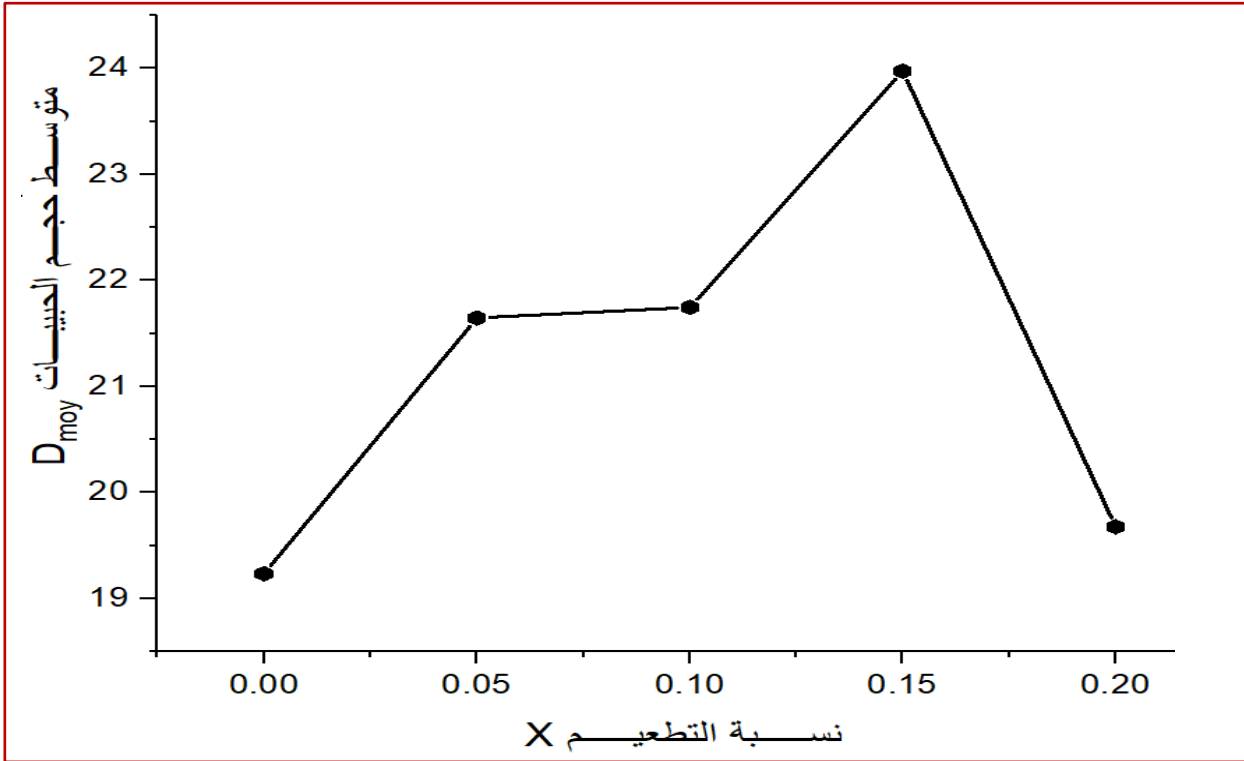
θ : زاوية الانعراج الأشعة السينية (زاوية براغ).

بعد قيام بعملية الحسابات قمنا بتلخيص النتائج المتحصل عليها في الجدول (15-III)

| X=0.2 | | | X=0.15 | | | X=0.1 | | | X=0.05 | | | X=0 | | |
|--------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|-------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|
| 2θ (°) | β (°) | D (nm) | 2θ (°) | β (°) | D (nm) | 2θ (°) | β (°) | D (nm) | 2θ (°) | β (°) | D (nm) | 2θ (°) | β (°) | D (nm) |
| 22.7597 | 0.3247 | 24.96 | 22.7564 | 0.3336 | 24.29 | 22.8197 | 0.3277 | 24.73 | 22.7556 | 0.3188 | 25.42 | 22.8644 | 0.3247 | 24.96 |
| 32.4479 | 0.3247 | 25.48 | 32.4501 | 0.3336 | 24.80 | 32.5006 | 0.4369 | 18.94 | 32.4393 | 0.3188 | 25.95 | 32.552 | 0.433 | 19.11 |
| 40.0334 | 0.433 | 19.53 | 40.0467 | 0.3336 | 25.35 | 40.0566 | 0.4369 | 19.35 | 40.0283 | 0.4251 | 19.89 | 40.1049 | 0.433 | 19.53 |
| 46.6116 | 0.3247 | 26.64 | 46.6007 | 0.3336 | 25.93 | 46.6779 | 0.3277 | 26.40 | 46.5926 | 0.3188 | 27.13 | 46.7402 | 0.3247 | 26.65 |
| 52.4599 | 0.5412 | 16.36 | 52.4872 | 0.3336 | 26.55 | 52.5938 | 0.3277 | 27.04 | 52.5228 | 0.4251 | 20.84 | 52.5458 | 0.5412 | 16.37 |
| 57.9271 | 0.6494 | 13.98 | 57.9192 | 0.4448 | 20.41 | 57.9787 | 0.5461 | 16.63 | 57.9044 | 0.5314 | 17.08 | 58.0228 | 0.5412 | 16.79 |
| 68.1403 | 0.6494 | 14.77 | 68.0841 | 0.4448 | 21.55 | 68.0585 | 0.5461 | 17.55 | 68.0515 | 0.7439 | 12.89 | 68.1745 | 0.6494 | 14.77 |
| Dmoy = 19.67784042 | | | Dmoy = 23.97343398 | | | Dmoy = 21.74739646 | | | Dmoy = 21.6469069 | | | Dmoy = 19.23500523 | | |

الجدول (15-III): يوضح تأثير التطعيم على حجم الحبيبات

من الجدول (15-III) نلاحظ في العينة $x=0$ حجم الحبيبات يساوي 19.23 nm عند ادخال نسب التظعيم على المركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ في المجال (0.05-0.2) نلاحظ أن الحجم الحبيبي كان محصور بين 19.67nm و 23.97 مما يدل على أن العينات المحضرة تمتلك أحجاما بلورية نانوية.

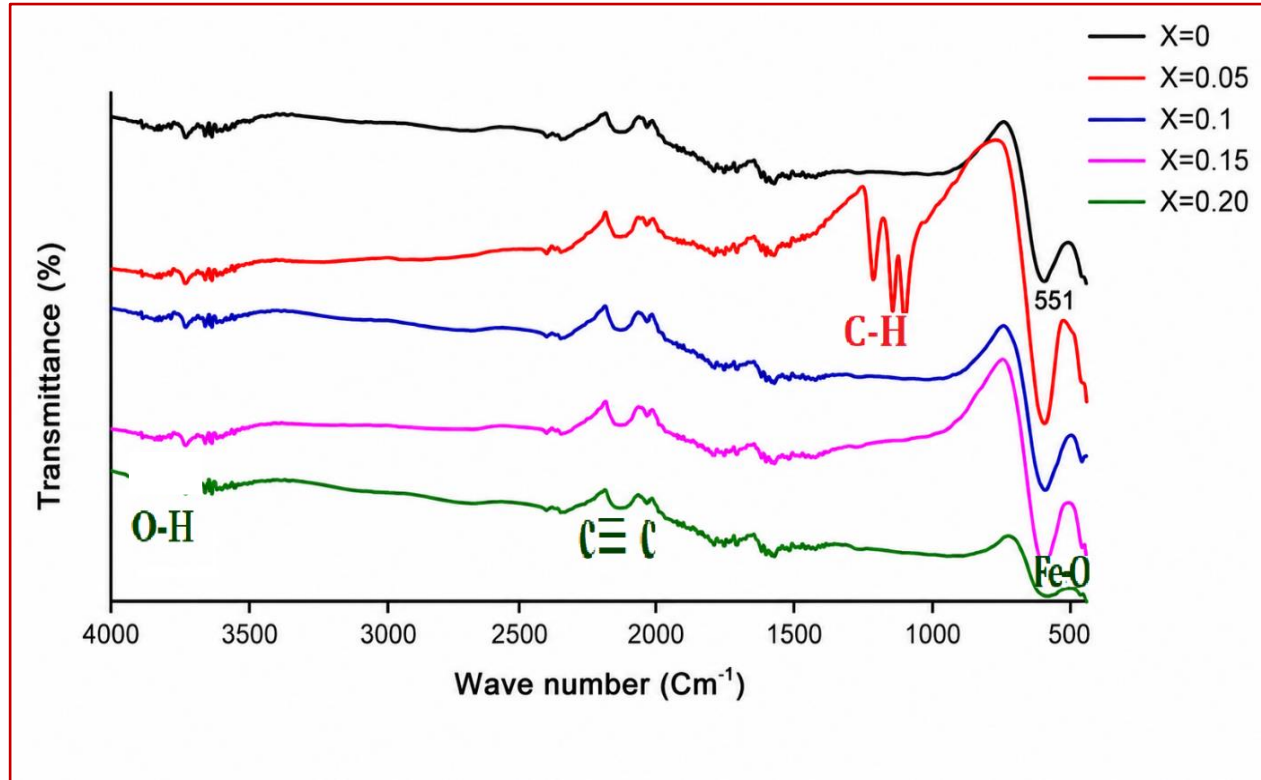


الشكل (13-III): تأثير نسبة التظعيم على متوسط حجم الحبيبات.

يظهر الشكل (13- III) تغير الحجم البلوري المتوسط D_{moy} بدلالة نسبة التظعيم x حيث يلاحظ ازدياد تدريجي في الحجم البلوري مع ارتفاع نسبة التظعيم ابتداء من العينة غير المطعمة: إلى غاية $x = 0.05$ حيث يبلغ الحجم البلوري أعلى قيمة له، ثم ينخفض بشكل واضح عند $x = 0.20$ ويعزى هذا السلوك إلى تأثير التظعيم بالحديد على آلية نمو البلورات داخل الشبكة البلورية، إضافة إلى التشوهات البنيوية والإجهادات المجهرية الناتجة عن إدماج أيونات الحديد داخل البنية. كما يدل المجال الحجمي المحصل عليه على أن العينات المحضرة تمتلك أحجاما بلورية نانوية، وهو ما يتوافق مع نتائج انعراج الأشعة السينية للمركبات المدروسة.

III-8- دراسة وتحليل نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمركبات المحضرة

بغرض دراسة الروابط الكيميائية وتحديد مواقع الاهتزاز الجزيئي المرتبطة بها، استخدمت تقنية FTIR للكشف عن الخصائص البنوية للمركب، تم تسجيل أطيف للمركب المدروس باختلاف نسب التطعيم، وذلك لتحليل تأثير التطعيم على البنية الكيميائية للمادة كما هو مبين في الشكل (III-14)



الشكل (III-14): منحنيات FTIR للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ عند نسب تطعيم (0.1، 0.15، 0.2) (X= 0، 0.05)

توضح أطيف FTIR لجميع العينات وجود نطاقات امتصاص مميزة تؤكد تشكل البنية البلورية للمركبات المحضرة، حيث ظهرت الحزمة الرئيسية قرب 551cm^{-1} والمنسوبة إلى اهتزاز روابط (Fe-O) بين الأيونات المعدنية (الحديد) والأكسجين داخل المواقع البلورية [8]، مما يدل على نجاح تشكل الطور البلوري.

ومن خلال مقارنة المنحنيات، نلاحظ أن العينات (X= 0، 0.15، 0.1، 0.2) أظهرت سلوكا طيفيا متقاربا مع اختلافات طفيفة في شدة الحزم ومواقعها، مما يشير إلى استقرار البنية البلورية بعد عملية التطعيم. في المقابل، تميزت العينة X=0.05 باختلاف واضح مقارنة ببقية العينات، حيث ظهرت قمم أكثر حدة ووضوحا في المجال بين $(1200 - 1000)\text{cm}^{-1}$ وتعود هذه الحزم الى اهتزازات روابط C-H [9]. ويفسر هذا التغير إلى تأثير التطعيم على البيئة الكيميائية داخل الشبكة البلورية، مما أدى إلى تغيير في طبيعة الروابط وإعادة توزيع الأيونات داخل البنية البلورية.

III-9-دراسة ومناقشة نتائج قياسات UV-Visible

III-9-1 -الفاصل الطاقي E_g :

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه مقدار الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل داخل المادة، وهو من أهم الخصائص الإلكترونية التي تميز المواد شبه الموصلة، حيث يؤثر بشكل مباشر في سلوكها البصري والإلكتروني، إذ تختلف قيمته تبعاً لطبيعة المادة ونوع الانتقال الإلكتروني (مباشرة). ويمكن تحديد قيمة الفاصل الطاقي اعتماداً على نموذج تاوك ($Tauc$) وفق العلاقة التالية: [10]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3 - III)$$

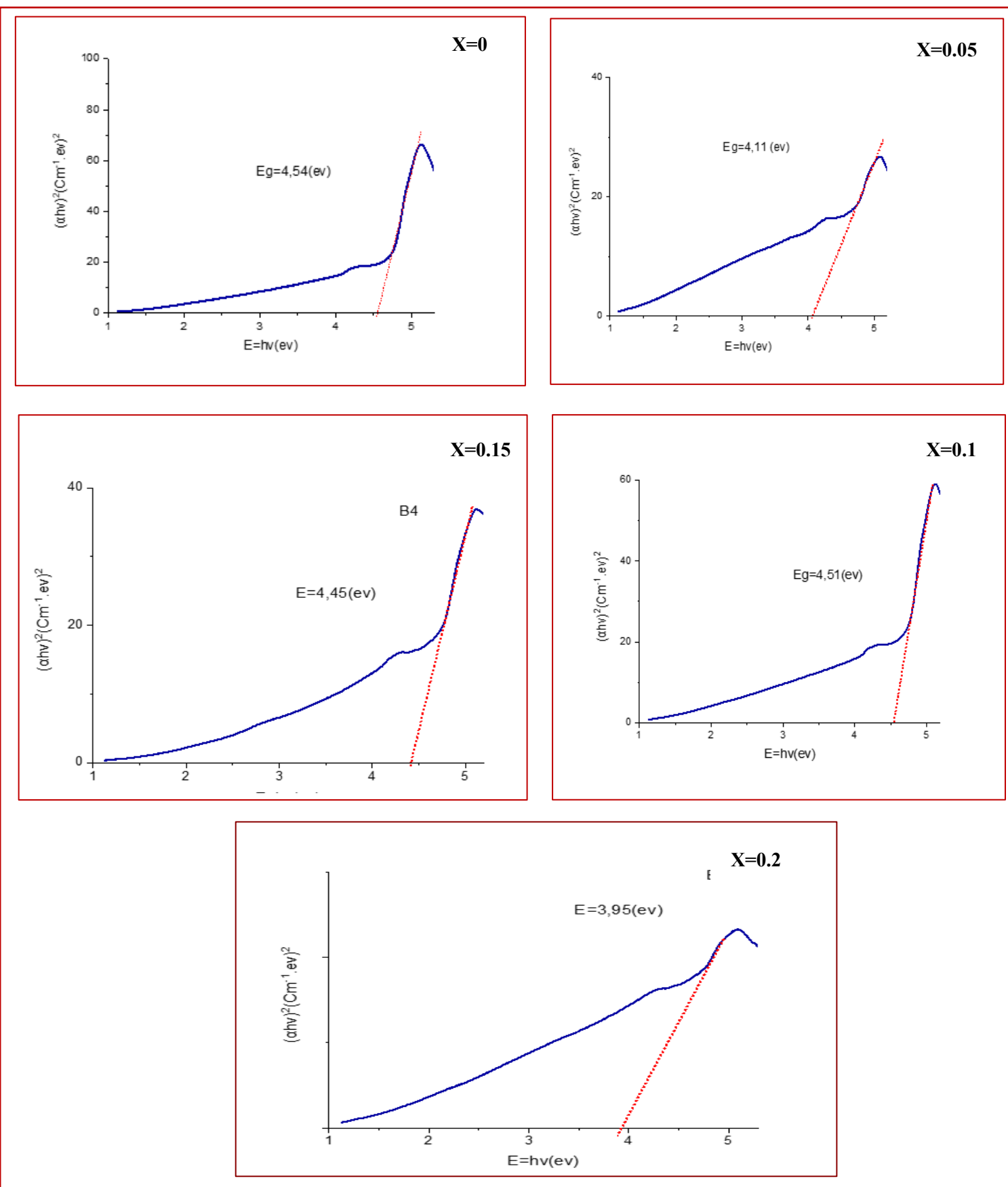
حيث إن:

α : معامل الامتصاص.

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

A : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

يتم تحديد قيمة E_g بيانياً من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $h\nu$ ، ثم إسقاط الجزء الخطي من المنحنى على محور الطاقة، حيث تمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطاقي للانتقال المباشر المسموح [11]. كما هو موضح في الشكل (III-15).

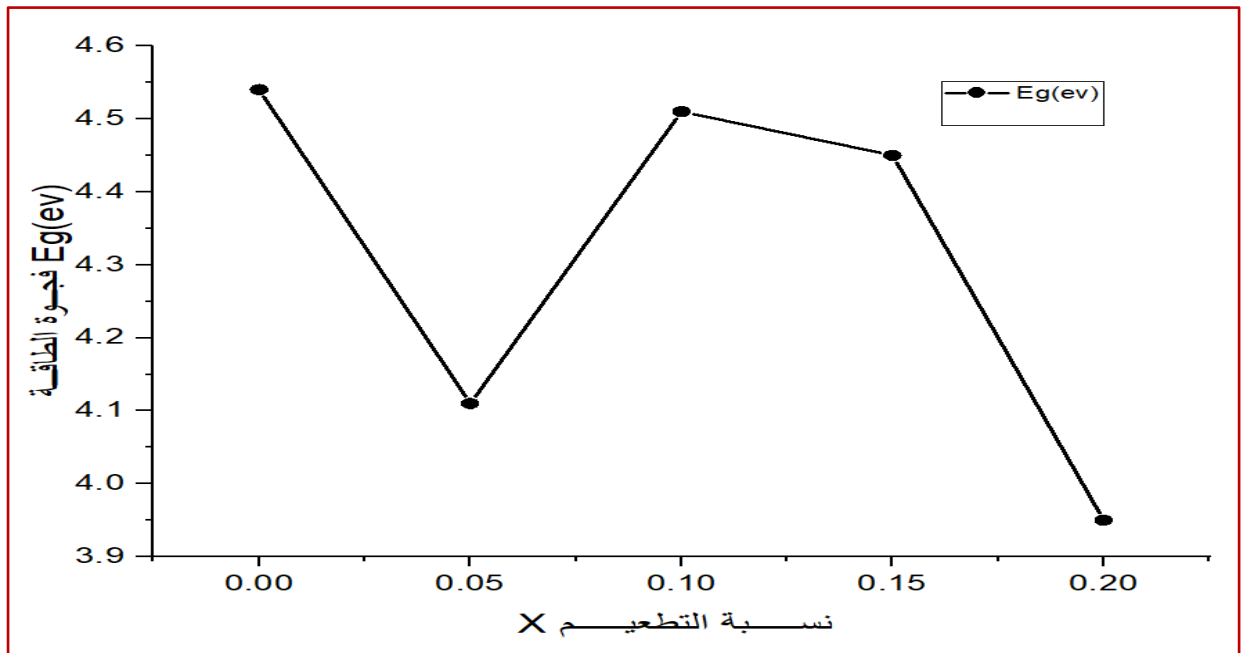


الشكل (III-15): منحنيات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) للمركب $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$

يوضح الشكل (15-III) منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل تمثل فجوة الطاقة كما هو موضح في الجدول (16-III) والشكل (16-III):

الجدول (16-III): قيم فجوة الطاقة بدلالة نسبة التطعيم

| فجوة الطاقة $E_g(\text{ev})$ | نسبة التطعيم x |
|------------------------------|------------------|
| 4.54 | 0 |
| 4.11 | 0.05 |
| 4.51 | 0.1 |
| 4.45 | 0.15 |
| 3.95 | 0.2 |



الشكل (16-III): تطور فجوة الطاقة للمركبات المحضرة بدلالة نسبة التطعيم

يلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقوي البصري E_g تتخفض تدريجياً مع زيادة نسبة التطعيم بالحديد، ويعزى هذا السلوك إلى إدماج أيونات الحديد داخل الشبكة البلورية، مما يؤدي إلى ظهور مستويات طاقة جديدة داخل فجوة الطاقة ويسهل انتقال الإلكترونات بين حزمتي التكافؤ والتوصيل. كما يساهم التطعيم في زيادة التداخل بين المدارات الإلكترونية وتقليل الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني، وهو ما ينعكس على انخفاض قيمة الفاصل الطاقوي [11].

إضافة إلى ذلك، فإن التشوهات البنيوية الناتجة عن التطعيم تؤدي إلى تغيرات في البنية الإلكترونية للمركب، مسببة انتقال حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأكبر، مما يدل على قدرة المادة على امتصاص فوتونات ذات طاقة أقل. وعند نسب التطعيم المرتفعة، قد تظهر زيادة طفيفة في قيمة E_g نتيجة ازدياد التشوهات البنيوية أو ظهور تأثيرات موضعية داخل الشبكة البلورية تؤثر في استقرار المستويات الطاقية للمركب. [12].

10-III -الخلاصة :

تناول هذا الفصل تحليلا مفصلا لنتائج العمل التجريبي المتعلق بتحضير ودراسة مركبات البيروفسكايت الثنائي ذات الصيغة العامة $La_2Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ ، والمحضرة باستعمال تقنية محلول هلام، لما تتميز به هذه الطريقة من قدرة عالية على التحكم في التركيب الكيميائي وتحقيق تجانس بنيوي جيد على المستوى النانوي. وقد هدفت هذه الدراسة إلى دراسة تأثير تطعيم أيونات النحاس بأيونات الحديد على الخصائص البنيوية والضوئية للمساحيق المحضرة.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)، المدعومة بتحسين Rietveld، أن جميع العينات تتبلور في بنية بيروفسكايتية مستقرة، كما بينت النتائج أن المركبات المدروسة تنتمي إلى التركيب الأحادي الميل والمتبلور في الزمرة الفضائية $P21/n$ لوحظ كذلك حدوث تغيرات منتظمة في ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية مع زيادة نسبة التطعيم، ويعزى ذلك إلى الاختلاف في أنصاف الأقطار الأيونية بين أيونات النحاس وأيونات الحديد، إضافة إلى تأثير التشوهات البنيوية الناتجة عن إعادة ترتيب الروابط داخل شبكة البيروفسكايت.

أما أطيف الأشعة تحت الحمراء بتقنية فقد أظهرت ظهور الحزم الاهتزازية المميزة لروابط المعدن الأكسجين ولا سيما روابط Fe-O، والتي تعد بصمة واضحة على تشكل البنية البيروفسكايتية للمركبات المدروسة.

المراجع

- [1] Mobin.I, Md. Shahriar Ahmed, M. Faizan, B. Ali, Md. Morshed Bhuiyan, Ghazi M. Akram, R. Bari, Kyung-Wan N. "Review on the Polymeric and Chelate Gel Precursor for Li-Ion Battery Cathode Material Synthesis." *Gels*, Vol. 10, Article 586, (2024).
- [2] J. Benard. "METALLURGIE GENERALE." Ed. Masson et Cie, p. 538, (1969).
- [3] S. A. Seddiqi, B. Akhtar. "International Journal of Modern Physics B." Vol. 9, No. 28, (1995).
- [4] S. Beddiaf, « Détermination de la composition moléculaire et de la concentration en quartz dans les différents types granulaires de sable des dunes d'Ouargla à l'aide de techniques spectroscopiques » (thèse de doctorat) (2016)
- [5] L. Amer, « Étude et caractérisation du carbonate de calcium synthétique et biogénique (thèse de doctorat) », (2021)
- [6] S. Hillier. "Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation." *Clay Minerals*, Vol. 35, No. 1, pp. 291–302, (2000).
- [7] R. D. Shannon. "Acta Crystallographica Section A." Vol. 32, pp. 751–767, (1976)
- [8] B. D. Cullity. "Elements of X-ray Diffraction." 2nd Edition, Addison-Wesley, London, (1978).
- [9] M. Cebela, B. Jankovic, R. Hercigonja, M. J. Lukic, Z. Dohcevic-Mitrovic, D. Milivojevic, B. Matovic. "Comprehensive characterization of BiFeO_3 powder synthesized by the hydrothermal procedure." *Journal of Processing and Application of Ceramics*, Vol. 10, No. 4, pp. 201–208, (2016).
- [10] محاضرة "تشخيص المركبات العضوية بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء". قسم الكيمياء، جامعة ديالى، العراق.
- [11] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- [12] بيكويت، ز؛ م، ز. «العلاقة بين حركة حاملات الشحنة والكتلة الفعالة في $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=2$) تحت تأثير إجهاد أحادي باستخدام الدالة الهجينة». *مجلة الفيزياء التطبيقية*، الرقم التسلسلي 110409، أمستردام – هولندا، (2022).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

يعتبر علم البيروفسكايت من أهم العلوم التي أعطت نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات والتطبيقات التكنولوجية، ك مجال أجهزة الاستشعار، وخلايا الوقود الصلب، والتطبيقات البيئية والطبية. حالياً الهدف من جميع الأبحاث العلمية في العالم هو محاولة تحسين خصائص هذه المواد وتوسيع نطاق تطبيقاتها، وخلال العقدين السابقين اهتمت الدول المتقدمة بمحاولة تطوير مركبات البيروفسكايت الثنائي نظراً لخصائصها البنيوية والبصرية المتميزة.

فلقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول بنية البيروفسكايت، باستهلال الدراسة بالوصف العام للبنية ثم إلى شروط استقرارها، وكذلك الخواص الفيزيائية والتطبيقات الممكنة لمركبات البيروفسكايت وأيضاً مشتقاتها. ومن بين أهم تلك الأساليب التي توصلت إليها البحوث هي طريقة انعراج الأشعة السينية وهي ما تطرقنا إليه في الفصل الثاني من المذكرة، فهي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنية البلورية لمختلف المواد. تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه سابقاً، وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها وأخيراً انعراجها على المساحيق معقبين فيه بشكل غير مستفيض عن مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية له.

انتقلنا فيما بعد إلى كيفية معالجة نتائج الانعراج واستخراج وسائط الشبكة البلورية المعرفة بالبنية البلورية للمادة، الشيء الذي قمنا بتطبيقه في الفصل الثالث على مركب البيروفسكايت الثنائي $La_2Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ ، وذلك بتحضير عينات من مسحوق $La_2Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ بطريقة محلول-هلام ووضعها في جهاز الانعراج الآلي وقمنا بتسجيل البيانات وعرضها في شكل مخطط انعراج، لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات، حيث استخدمنا برنامج المحاكاة $Rex Powder diffraction$ الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld. ومن أهم النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة:

تبين أن المركب $La_2Cu_{1-x}Fe_xMnO_6$ يتبلور في شكل معيني ذو زمرة $P2_1/n$ ، وتتغير ثوابت الشبكة البلورية بتغير نسبة التطعيم، إذ تتراوح قيمة a بين 5.4142 \AA و 6.4648 \AA ، وحجم الخلية بين 225.229 \AA^3 و 383.958 \AA^3 .

أثبتت نتائج FTIR تشكّل البنية البلورية للمركب من خلال ظهور الحزمة الرئيسية قرب 551 cm^{-1} المنسوبة إلى اهتزازات روابط (Fe-O).

كشفت نتائج UV-Visible أن قيم الفاصل الطاقوي (Eg) تتراوح بين 3.95 eV و 4.54 eV ، مما يعكس تأثير التطعيم بالحديد على الخصائص البصرية للمركب.

تبين أن حجم الحبيبات نانومتري محصور بين 19.23 nm و 23.97 nm ، مما يدل على أن العينات المحضرة تمتلك أحجاماً بلورية نانومترية تعزى إلى تأثير التطعيم على نمو البلورات أثناء المعالجة الحرارية.

ملاحق

La₂Cu_{1-x}FexMnO₆

Formule chimique : LiY(1-x)FexO_{2,5}

| X | méch(g) | n | FeN ₃ O ₉ ·9H ₂ O | MnO ₂ | CuN ₂ O ₉ H ₆ | La ₂ O ₃ | Fe | Mn | Cu | La | O | Méch | Acides | A citric | |
|------|---------|---------|----------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|-----------|------------------------|--------|
| | | | | | | | | | | | | | chlorique | EG | |
| | | | 403,86 | 86,938 | 295,6 | 325,82 | 55,845 | 54,938 | 63,546 | 138,91 | 15,999 | | 192,12 | ρ (g/cm ³) | 1,1135 |
| 0 | 3 | 0,00609 | 0,0000 | 0,5298 | 1,8013 | 1,9855 | 0 | 1 | 1 | 2 | 6 | 492,298 | 7,6834 | 1,9208 | 1,7251 |
| 0,05 | 3 | 0,00610 | 0,1231 | 0,5302 | 1,7126 | 1,9871 | 0,05 | 1 | 0,95 | 2 | 6 | 491,913 | 7,6893 | 1,9224 | 1,7264 |
| 0,1 | 3 | 0,00610 | 0,2465 | 0,5306 | 1,6238 | 1,9886 | 0,1 | 1 | 0,9 | 2 | 6 | 491,5279 | 7,6934 | 1,9239 | 1,7278 |
| 0,15 | 3 | 0,00611 | 0,3700 | 0,5310 | 1,5347 | 1,9902 | 0,15 | 1 | 0,85 | 2 | 6 | 491,1429 | 7,7015 | 1,9254 | 1,7291 |
| 0,2 | 3 | 0,00611 | 0,4938 | 0,5315 | 1,4456 | 1,9917 | 0,2 | 1 | 0,8 | 2 | 6 | 490,7578 | 7,7074 | 1,9269 | 1,7305 |
| | | | 1,2334 | 2,6531 | 8,1181 | 9,9431 | | | | | | | 38,4772 | | 8,6388 |

الملحق (أ): مقادير كتل المواد المتفاعلة لتحضير مركبنا

المجموعة

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|--|-----------|--|------------|--|
| IA | | | | | | | | | | | | IIA | | | | | | | |
| الدورات (المستويات الرئيسية) | 1 | 1 H هيدروجين 1.008 1s ¹ | | | | | | | | | | | 4 Be بيريليوم 9.012 1s ² 2s ² | | | | | | |
| | 2 | 3 Li ليثيوم 6.941 1s ² 2s ¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 3 | 11 Na صوديوم 22.990 [Ne]3s ¹ | 12 Mg مغنيسيوم 24.305 [Ne]3s ² | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | IIIB | | IVB | | VB | | VIB | | VIIIB | | VIIIB | | IB | | IIB | |
| | 5 | 19 K بوتاسيوم 39.098 [Ar]4s ¹ | 20 Ca كالمسيوم 40.078 [Ar]4s ² | 21 Sc سكنديوم 44.956 [Ar]3d ¹ 4s ² | 22 Ti تيتانيوم 47.867 [Ar]3d ² 4s ² | 23 V فاناديوم 50.942 [Ar]3d ³ 4s ² | 24 Cr كروم 51.996 [Ar]3d ⁵ 4s ¹ | 25 Mn منغنيز 54.938 [Ar]3d ⁵ 4s ² | 26 Fe حديد 55.845 [Ar]3d ⁶ 4s ² | 27 Co كوبالت 58.933 [Ar]3d ⁷ 4s ² | 28 Ni نكل 58.693 [Ar]3d ⁸ 4s ² | 29 Cu نحاس 63.546 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ | 30 Zn زنك 65.38 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² | | | | | | |
| | 6 | 37 Rb روبيديوم 85.468 [Kr]5s ¹ | 38 Sr سترونشيوم 87.62 [Kr]5s ² | 39 Y يتريوم 88.906 [Kr]4d ¹ 5s ² | 40 Zr زركونيوم 91.224 [Kr]4d ² 5s ² | 41 Nb نيوبيوم 92.906 [Kr]4d ⁴ 5s ¹ | 42 Mo موليبديوم 95.95 [Kr]4d ⁵ 5s ¹ | 43 Tc تكنيسيوم (98) [Kr]4d ⁵ 5s ² | 44 Ru روثينيوم 101.07 [Kr]4d ⁷ 5s ¹ | 45 Rh روديوم 102.906 [Kr]4d ⁸ 5s ¹ | 46 Pd بلاديوم 106.42 [Kr]4d ¹⁰ | 47 Ag فضة 107.868 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ | 48 Cd كادميوم 112.414 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² | | | | | | |
| | 55 Cs سيزيوم 132.905 [Xe]6s ¹ | 56 Ba باريوم 137.327 [Xe]6s ² | 57 La لانثانوم 138.905 [Xe]5d ¹ 6s ² | 72 Hf هافنيوم 178.49 [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ² | 73 Ta تنتالوم 180.948 [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² | 74 W تنتستن 183.84 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² | 75 Re رينيوم 186.207 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² | 76 Os أوزميوم 190.23 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² | 77 Ir ايريديوم 192.217 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² | 78 Pt بلاتين 195.085 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ | 79 Au ذهب 196.967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ | 80 Hg زئبق 200.592 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² | | | | | | | |

↑
العناصر القلوية الترابية

العناصر الإنتقالية

الملحق (ب): جزء من الجدول الدوري يوضح الفلزات القلوية والقلوية الترابية والعناصر الانتقالية

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مركبات البيروفسكايت الثنائية من الصيغة العامة: $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ حيث X نسب التطعيم ($0.05 \leq X \leq 0.20$) ودراسة تأثير التطعيم بالحديد على خصائصها البنيوية والبصرية باستعمال طريقة محلول-هلام (Sol-Gel).

تم تحديد البنية البلورية للمركبات المدروسة اعتمادًا على بيانات انعراج الأشعة السينية (XRD)، وتحليلها بطريقة ريتفيلد (Rietveld Refinement) باستخدام برنامج Rex Powder Diffraction، حيث تبين أن جميع المركبات تتبلور في الزمرة الفضائية $P2_1/n$ ، وأن أحجامًا بلورية نانوية، تتغير بتغير نسبة التطعيم، تراوحت الأحجام البلورية بين 19.23 و 23.97 نانو متر، مما يدل على أن العينات المحضرة تمتلك أحجامًا بلورية نانومترية.

بينت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وجود نطاقات امتصاص مميزة أكدت تشكل البنية البيروفسكايتية للمركبات المحضرة، حيث ظهرت حزمة امتصاص رئيسية قرب 551 cm^{-1} المنسوبة إلى اهتزازات روابط (Fe-O)، كما أظهرت العينات روابط (C-H) في المجال $(1000 - 1200) \text{ cm}^{-1}$.

تم تحديد قيمة الفاصل الطاقوي (Eg) لكل عينة باستعمال طيف الامتصاص (UV-Visible)، حيث تراوحت قيم الفاصل الطاقوي البصري بين 3.95 و 4.54 إلكترون فولط، ما يؤكد تأثير المباشر لتطعيم بالحديد على البنية الإلكترونية والخصائص البصرية للمركبات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: طريقة محلول-هلام، التطعيم، $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ، انعراج الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، الفاصل الطاقوي، الأشعة فوق البنفسجية.

This work aims to prepare double perovskite compounds with the general formula $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) using the sol-gel method and to investigate the effect of iron doping on their structural and optical properties.

The crystal structure of the studied compounds was investigated using X-ray diffraction (XRD) data analyzed by the Rietveld refinement method with the Rex Powder Diffraction software. It was found that all compounds crystallize in the $P2_1/n$ space group, the crystallite size varied with the doping concentration, ranging from 19.23 to 23.97 nm, indicating that the prepared samples possess nanocrystalline dimensions.

The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) results revealed characteristic absorption bands confirming the formation of the perovskite crystalline structure of the compounds. The main band appeared near 551 cm^{-1} , attributed to (Fe-O) bond vibrations, while (C-H) bonds were also observed in the range of $(1000-1200) \text{ cm}^{-1}$.

The optical band gap (Eg) was estimated from Tauc plots derived from UV-Visible absorption spectra, and its value ranged between 3.95 eV and 4.54 eV,

indicating the significant influence of iron doping on the electronic structure and optical behavior of the studied compounds.

Keywords: Sol-gel method, doping, $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, optical band gap, UV-Visible spectroscopy.