

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



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



رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: فائزي يوسف

الموضوع

دراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لمركبات البراونمليريت
 $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5} (0 < x \leq 0.3)$

نوقشت يوم: 2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسة.
مناقش.
مؤطر.

جامعة الوادي
جامعة الوادي
جامعة الوادي

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

عيادي مريم
ميموني مراد
محبوب محمد الصادق

الموسم الجامعي 2019/2018

الأمم

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

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من ربتي وأنازت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات، إلى أعلى إنسان في

الوجود "أمي الحبيبة"

إلى من أحمل إسمك بكل فخر.. إلى من أفنقتك منذ الصغر.. إلى من يرتعش قلبي للذكرك.. إلى من

أودعتني لله "أبي الغالي"

إلى من كان لهم بالغا الأثر في كثير من العقبات والصعاب "إخوتي وأخواتي الإعزاء"

إلى كل من علمني حرفا من أساتذتي الكرام

إلى أصدقائي، وجميع من وقفوا بجوارني وساعدوني بكل ما يملكون وفي أصداء كثيرة.

فانزي يوسف

شكر ونقماير

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك.. ولا يطيب النهار إلا بطاعتك.. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك..

ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك.. ولا تطيب الجنة إلا بروؤدك.

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه

وسلم".

أولا وقبل كل شيء أقدم بأسمى عبارات الشكر والإمتنان والتقدير إلى أسناذي ومشرفي الفاضل

الدكتور "محبوب محمد الصادق" الذي لم يدخل عليّ بنوحياته ونصائحه القيمة والشمينة طوال مراحل

إجازتي لهذا العمل.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيسة اللجنة الأسناذة

"عيادي مريم" وكذلك الأسناذ المناقش "ميموني مراد".

إلى من قدم لي يد العون والمساعدة الأسناذ "مرعيمة غاني" فله مني كل الشكر والتقدير.

كما أقدم بالشكر الخالص إلى أفراد مخبار استغلال وتأمين موارد الطاقة الصحراوية LEVRES على

ما قدموا لي من نصائح ومساعدات.

فانزي يوسف

فهرس المحتويات

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

☀️ الجزء النظري ☀️

الفصل 01: عموميات حول مركبات البراونمليريت

6 I-1- مقدمة
6 I-2- بنية البروفسكيت
6 I-2-1- نبذة تاريخية
7 I-2-2- وصف بنية البروفسكيت
8 I-2-3- شروط إستقرار بنية البروفسكيت
8 I-2-3-1- معامل التحمل (Tolerance Factor)
9 I-2-3-2- فعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect)
11 I-2-4- الخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت
12 I-2-5- المشتقات البروفسكيتية
13 I-3- بنية البراونمليريت
13 I-3-1- نبذة تاريخية
13 I-3-2- وصف بنية البراونمليريت
15 I-4- الموصلية الأيونية
16 الخلاصة
17 قائمة المراجع

الفصل 02 : انعراج الأشعة السينية

20 II-1- مقدمة
20 II-2- نبذة تاريخية
20 II-3- الأشعة السينية
20 II-3-1- طبيعة الأشعة السينية
21 II-3-2- خصائص الأشعة السينية
22 II-4- إنتاج الأشعة السينية
22 II-4-1- المكونات الرئيسية لأنبوب الأشعة السينية
22 II-4-1-1- الفتيلة (مصدر الإلكترونات)
23 II-4-1-2- المصعد (مجمع الإلكترونات)

23II-4-1-3- نوافذ البريليوم
23II-4-2- أنواع الأشعة السينية
23II-4-2-1- الأشعة السينية المميزة
24II-4-2-2- الأشعة السينية المستمرة
26II-5- انعراج الأشعة السينية
26II-5-1- مفهوم الانعراج
26II-5-2- المستويات الشبكية
27II-5-3- قانون براغ
29II-5-4- قواعد الاختيار لقمم الانعراج في الأنظمة المكعبة
29II-6- طرق تسجيل شكل الانعراج
29II-6-1- الانعراج من البلورات الأحادية
30II-6-1-1- طريقة لاوي Laue method
30II-6-1-2- طريقة البلورة الدوارة Rotating crystal method
31II-6-1-3- طريقة الأفلام المتحركة
32II-6-2- الانعراج من متعددات البلورات (المساحيق)
32II-6-2-1- تعريف المسحوق
32II-6-2-2- طريقة ديبياي- شيرر Debye-Scherrer method
33II-6-2-3- طريقة مطياف الانعراج Diffractometer method
34II-6-3- كاشفات الأشعة السينية
34II-6-3-1- الشاشة الفلورية
34II-6-3-2- الأغشية الفوتوغرافية
35 الخلاصة
36 قائمة المراجع

☀️ الجزء العملي ☀️

الفصل 03 : الدراسة البنيوية- الايكولوجية لمركبات البراونمليريت

40III-1- مقدمة
40III-2- تحضير العينات
40III-2-1- طريقة المحلول الصلب (Solid Solution)
42III-2-2- طريقة محلول-هلام بالنترات (Sol-Gel with nitrates)
44III-2-3- طريقة محلول-هلام بالأكاسيد (Sol-Gel with oxides)
45III-3- دراسة العينات للمركبات $(Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5} (x=0.1,0.2,0.3))$ بواسطة إنعراج الأشعة السينية
45III-3-1- وضع العينات في جهاز الإنعراج الآلي
45III-3-2- مخططات إنعراج الأشعة السينية
46III-3-3- معالجة البيانات
47III-3-4- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة Rietveld

49Ca _{1-x} Sr _x FeO _{2.5} (x=0.1,0.2,0.3) المركبات	III-3-5-عملية التحسين للمركبات
49Ca _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{2.5} مركب	III-3-5-1-مركب
51Ca _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{2.5} مركب	III-3-5-2-مركب
52Ca _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{2.5} مركب	III-3-5-3-مركب
55(x=0.1,0.2,0.3)Ca _{1-x} Sr _x FeO _{2.5} المركبات	III-4-وصف البنية البلورية للمركبات
57	III-5-دراسة الظاهرة الأكلوجية
59	الخلاصة
60	قائمة المراجع
62	خلاصة عامة

فهرس الأشكال

- 7بنية البروفسكيت (ABO_3) : الشكل (1-I)
- بنية البروفسكيت المثالي، موضحة في بنية $SrTiO_3$ حيث نلاحظ ثماني السطوح : الشكل (2-I)
- 8 ذات الزاوية المشتركة الممتدة في ثلاثة أبعاد.
- مكعب البريوفسكيت ABO_3 ، يوصف محاور الشبكة بتعبيرين المعروضة في : الشكل (3-I)
- 9 الشكل.
- تأثير الحجم الأيوني للكاتيونات A و B في الموقع على التشوهات المرصودة : الشكل (4-I)
- 9 لبنية البريوفسكيت.
- 10 إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان-تيلر (J-T). : الشكل (5-I)
- 10 تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال الاستطالة (a) والضغط : الشكل (6-I)
- 11 (b).
- 12 مشتقات البنية البريوفسكيتية. : الشكل (7-I)
- 12 إشتقاق البراونمليريت عن طريق وجود شواغر الأكسجين في المتجه $[110]_{cub}$: الشكل (8-I)
- 13 لبنية البريوفسكيت.
- بنية البراونمليريت ، نموذج متعدد السطوح وترتيب الثغرات في طبقات من : الشكل (9-I)
- 14 رباعي الأسطح.
- 15 الزمر الفضائية الممكنة لبنية البراونمليريت : الشكل (10-I)
- 15 الموصلية الأيونية لبعض من موصلات أيونات الأكسيد الواحدة كدالة لدرجات : الشكل (11-I)
- 15 الحرارة المعكوسة.
- 21 الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية. : الشكل (1-II)
- 22 رسم تخطيطي لأنبوب كوليدج. : الشكل (2-II)
- 24 الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية : الشكل (3-II)
- 24 رسم تخطيطي يمثل إنطلاق الأشعة السينية المستمرة عند إنحراف الإلكترون : الشكل (4-II)
- 25 المسرع عن مساره.
- 25 طيف الأشعة السينية. : الشكل (5-II)
- 27 رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية. : الشكل (6-II)
- 28 قانون براغ، بافترض أن المستويات الذرية تعمل كمستويات عاكسة. : الشكل (7-II)
- 30 الترتيب التجريبي لإنعراج الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوى. : الشكل (8-II)
- 30 رسم تخطيطي لتجربة البلورة الدوارة، (أ) غرفة التشتت و (ب) الأشعة المنعرجة : الشكل (9-II)
- 31 على لوح التصوير.
- 31 تركيب تجريبي يُوضح كاميرا فايزنبرغ. : الشكل (10-II)
- 32 رسم توضيحي لطريقة ديبياي - شيرر. : الشكل (11-II)
- 33 الحلقات المتحصل عليها بعد الانعراج في طريقة ديبياي-شيرر. : الشكل (12-II)
- 33 (أ) مخطط توضيحي لمطياف إنعراج الأشعة السينية، (ب) طيف تشتت لبلورة : الشكل (13-II)
- 34 بروميد البوتاسيوم.
- خطوات تحضير عينات المركبات ($Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$)) : الشكل (1-III)
- 41 بطريقة المحلول الصلب.
- 44 خطوات تحضير العينة لأحد المركبات المدروسة بطريقة محلول-هلام بالنترات... : الشكل (2-III)
- 45 جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop. : الشكل (3-III)

- 46 الشكل (4-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقتي محلول-هلام بالنترات والأكاسيد عند درجة حرارة 800°C ، وطريقة المحلول الصلب عند درجة حرارة 1200°C
- 47 الشكل (5-III): وصف حالة عدم الترتيب الديناميكي في الزمرة Imma لبنية البراونمليريت
 الشكل (6-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند 800°C
 الشكل (7-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة المحلول الصلب عند 1200°C
 الشكل (8-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند 800°C
 الشكل (9-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المحضر بطريقة: محلول هلام- بالنترات المحلول الصلب
 الشكل (10-III): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$
 الشكل (11-III): رسم توضيحي للمجسمات رباعية وثمانية الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$
 الشكل (12-III): كيفية إرتباط المجسمات رباعية وثمانية الأسطح لأحد المركبات $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$)
 الشكل (13-III): مخطط إنعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ قبل وبعد تعريضه لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 عند درجة حرارة 300°C

فهرس الجداول

12	الخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت	:الجدول (1-I)
	الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا في مجال علم البلورات	:الجدول (1-II)
26	بالأشعة السينية	
29	قواعد الإختيار لقمم الإنعراج في الأنظمة المكعبة	:الجدول (2-II)
48	قيم الوسائط النظرية الخاصة بالزمرة Pnma	:الجدول (1-III)
49	قيم الوسائط النظرية الخاصة بالزمرة Ibm2	:الجدول (2-III)
	عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب	:الجدول (3-III)
50	Pcmn في الزمرة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$	
	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في	:الجدول (4-III)
51	الزمرة Pcmn	
	عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب	:الجدول (5-III)
52	Pcmn في الزمرة $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$	
	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في	:الجدول (6-III)
52	الزمرة Pcmn	
53	عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة Ibm2	:الجدول (7-III)
	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في	:الجدول (8-III)
54	الزمرة Ibm2	

فهرس الرموز

• الحروف اللاتينية

كاتيونين.	B ، A
وسائط الشبكة البلورية [Å].	c و b ، a
أوربيتال في الطبقة 3d.	d_{xz}
أوربيتال في الطبقة 3d.	d_{yz}
أوربيتال في الطبقة 3d.	d_{xy}
أوربيتال في الطبقة 3d.	d_{z^2}
أوربيتال في الطبقة 3d.	$d_{x^2-y^2}$
مستوي طاقة.	E_g ، T_{2g}
نصف قطر الأيون A [Å].	r_A
نصف قطر الأيون B [Å].	r_B
نصف قطر الأيون O [Å].	r_O
المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].	d_{hkl}
ثابت بلانك $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J.s].	h
سرعة الضوء في الفراغ $3 \cdot 10^8$ [m/s].	c
طاقة الفوتون [ev].	E
المدار ذات الرتبة 1 في الذرة.	K
المدار ذات الرتبة 2 في الذرة.	L
المدار ذات الرتبة 3 في الذرة.	M
الأطياف الخطية. K_α ، L_α ، K_β ، L_β .	
عدد صحيح ويمثل رتبة التشتت.	n
عدد النقاط في طيف إنعراج المسحوق الملاحظ.	N
عدد الوسائط المحسنة.	P
نصف قطر الفيلم [mm].	R
Siemens وكذلك تمثل العينة والمسافة بين مركز الحلقات وأحد الأقواس [mm].	S

عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون.	R_{wp}
عامل الموثوقية المتوقع.	R_{exp}
عامل شكل الإنعراج.	R_p
الشدة الملاحظة والمحسوبة على التوالي.	Y_{ci} , Y_{oi}
عامل التوزيع.	W_i
الاحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	x
الاحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	y
الاحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.	z

• الحروف اليونانية

طول الموجة [Å].	λ
تردد الفوتونات المنبعثة [Hz].	ν
زاوية الإنعراج لبراغ [°].	θ
السرعة الزاوية [rad/s].	ω

• المؤشرات

قرائن ميلر.	hkl
دليل الذرة رقم i في الشبكة البلورية.	i

• الاختصارات

مكعب بسيط.	SC
مكعب متمركز الجسم.	BCC
مكعب متمركز الوجة.	FCC
معامل التوافق.	GoF
خلية الوقود الأكسيد الصلب.	SOFC

المقدمة العامة

المقدمة العامة

مع إدراك الإنسان لسر الطاقة وأهميتها في حياته تفتحت أمامه آفاق جديدة واسعة كانت تزيد من قدرته على تطوير المعطيات الطبيعية وتسخيرها لمصلحته، وتوضح لنا أهمية الطاقة في تشكيل التاريخ البشري إذا نظرنا إلى تاريخ العلم في القرون الثلاثة الماضية، ففي تلك الفترة كان الإنسان يدخل عصر إستعمال الفحم الحجري كمصدر للطاقة بديلاً عن الأخشاب، إلا أن إكتشاف النفط وإستعماله كمصدر للطاقة إضافة إلى ما يتمتع به من ميزات على الفحم قد جعل منه سيد مصادر الطاقة حيث أطلق عليه اصطلاحاً اسم " الذهب الأسود" [1]. ان الاستعمال المفرط للمشتقات النفطية على اختلافها أدى إلى ازدياد نسبة CO₂ في الغلاف الجوّي مما نتج عنه ظاهرة الاحتباس الحراري [2] مما استدعى الأمر لضرورة البحث عن طاقات بديلة تكون نظيفة.

إن من أبرز وأنجح أنواع مصادر الطاقة المتجددة نجد تقنية خلايا الوقود نظراً لاستعمالها للهيدروجين و الأكسجين اللذان يتواجدان بنسبة كبيرة في الطبيعة و مردودها العالي الذي يصل إلى 60% بالإضافة إلى حفاظها على سلامة البيئة وهذا يتجلى في عدم بعثها للغازات السامة كغازي أول و ثاني أكسد الكربون (CO₂, CO). و من أهم هذه الخلايا خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي تتميز بكفاءتها العالية في إنتاج الطاقة إذ تقدر بـ 70%. إلا أنّ أكبر مساوئها هو درجة حرارة تشغيلها العالية و التي تصل إلى 1000 درجة مئوية و هذا ما يؤدي إلى طول فترة الإقلاع؛ أي مدة تجاوبها أثناء بداية عملها تكون مطولة، و لهذا السبب تتطلب استعمال مواد باهضة الثمن لتصنيعها كالخزف، و معالجة هذا الإشكال سيخفض من تكلفة الخلايا و يضمن اعتماديتها على المدى الطويل [3,4].

تعتبر المركبات $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) من ضمن مركبات البراونمليريت والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة وذلك من أجل تحديد بنيتها البلورية ودراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لها، باستعمال تقنية إنعراج الأشعة السينية على المساحيق بواسطة برنامج يدعى بـ: " Rex- Powder diffraction ". وبغية تحقيق هدف الدراسة سيتم عرض بحثنا في ثلاثة فصول:

- **الفصل الأول:** سيتم التطرق في هذا الفصل إلى التعرف على بنية البروفسكيت، شروط إستقرارها، خصائصها ومشتقاتها، كما سنتطرق إلى دراسة مركبات البراونمليريت و وصف بنيتها كما نعرض على وصف ظاهرة الموصلية الأيونية في هذه المركبات.
- **الفصل الثاني:** سيتضمن هذا الفصل أهم الطرق والتقنيات المستعملة في البلورات وهي طريقة انعراج الأشعة السينية، ويتم التطرق بداية بطبيعتها، خصائصها، أنواعها وطريقة إنتاجها، وصولاً إلى مبدأ انعراجها على قانون براغ، وسنتعرض إلى مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية للانعراج، وفي الأخير نتطرق إلى بعض كاشفات الأشعة السينية.
- **الفصل الثالث:** سنقوم فيه بتحديد البنية البلورية لمركبات البراونمليريت $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) باستعمال برنامج " Rex- Powder diffraction " وبالاستعانة بطريقة "Rietveld" ومقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها بنتائج سابقة، ومن ثم يتم رسم البنية البلورية بواسطة البرنامج " BS-1.80beta " وأخيراً سيتم التطرق إلى دراسة ظاهرة امتصاص غاز CO₂ من طرف هذا النوع من المركبات.

قائمة المراجع

- [1] س. عياش، "تكنولوجيا الطاقة البديلة"، سلسلة كتب شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة و الفنون و الآداب، الكويت، (1978).
- [2] Caldeira K.; Wickett, M.E. (2003). "Anthropogenic carbon and ocean pH" (PDF). *Nature*. 425 (6956): 365–365. PMID 14508477. doi:10.1038/425365a.
- [3] A. B. Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *renewable and sustainable energy reviews* 6, 433–455, (2002).
- [4] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{2.5}$ ", مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2015).

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول مركبات
البراونمليريت

I-1- مقدمة :

في الواقع، ان الطاقة هي أحد العوامل الرئيسية التي يجب أخذها في الاعتبار في المناقشات حول التنمية المستدامة. استجابة للحاجة الملحة إلى تكنولوجيا طاقة أنظف، تطورت بعض الحلول المحتملة، بما في ذلك الحفاظ على الطاقة من خلال تحسين كفاءتها، وخفض استهلاك الوقود الأحفوري، وزيادة في إمدادات الطاقة الصديقة للبيئة، مثل المصادر المتجددة وخلايا الوقود. يمكن استخدام الكهرباء من خلايا الوقود بنفس طريقة الطاقة الشبكية. إحدى هذه التقنيات هي خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC)، والتي تعد واحدة من أكثر التقنيات كفاءة وصديقة للبيئة المتاحة لتوليد الطاقة من الهيدروجين والغاز الطبيعي وأنواع الوقود المتجددة الأخرى [1].

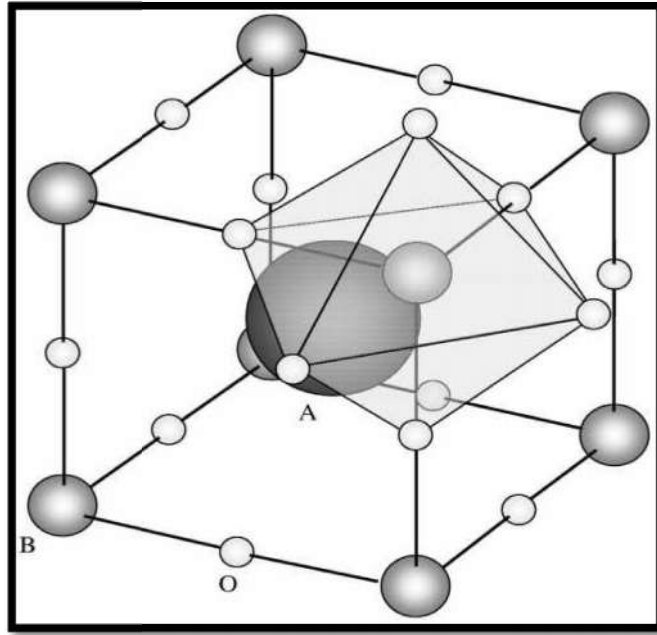
فمنذ اختراع خلية الوقود من النوع SOFC و العلماء يأملون للوصول إلى صنع خلايا ذات كفاءة عالية تعمل بمواد تكون درجة حرارة تشغيلها ضمن درجة حرارة الغرفة، و كان من بين هذه المركبات المُستعملة نذكر مركبات البراونمليريت المنبثقة عن العائلة البروفسكيتية، و هذه البنية يمكنها أن تعمل في درجات الحرارة المنخفضة، بالإضافة إلى أنها تتميز بناقلية أيونية عالية و إلكترونية ضعيفة [2].

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

إن النموذج الأصلي للبروفسكيت هو معدن له تركيبة CaTiO_3 ، وقد تم وصفه لأول مرة في ثلاثينيات القرن التاسع عشر عام 1830 من قبل الجيولوجي الألماني جوستاف روز (Gustav Rose)، الذي أطلق عليه اسم عالم المعادن الروسي الكونت ليف أليكسفيتش فون بيروفسكي (Lev Aleksevich von Perovski).

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

بشكل عام ، يكون لأكسيد نوع بيروفسكيت تركيبة بلورية من نوع ABO_3 حيث أن الكاتيونات ذات نصف القطر الأيوني الكبير لها 12 تنسيقاً لذرات الأكسجين وتحتل مواقع A، والكاتيونات ذات نصف قطر الأيونات الأصغر لها ستة تنسيق وتحتل المواقع B. الشكل (I-1). A و O تشكلان مكعب التعبئة الأقرب، و B واردة في الفراغات ثمانية السطوح في التعبئة [3،4].

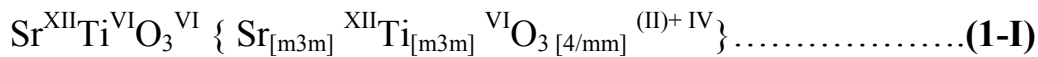


الشكل (1-1): بنية البروفسكيت (ABO₃) [4].

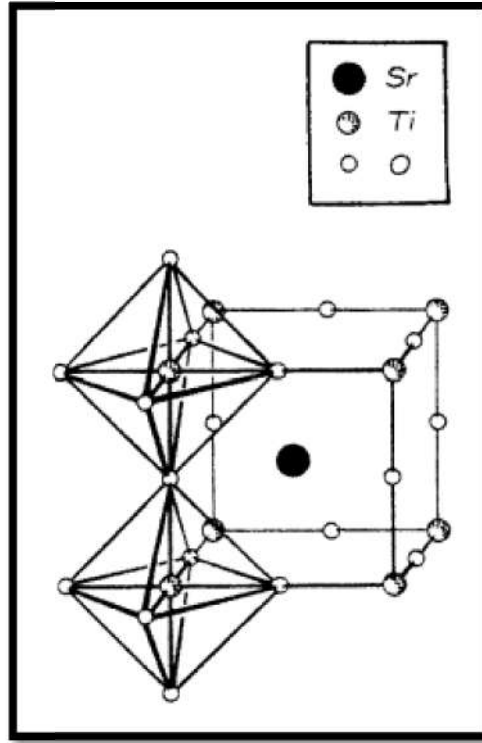
I-2-2- وصف بنية البروفسكيت :

البروفسكيت هو اسم لعائلة هيكلية، بالإضافة إلى كونه اسم لمعدن CaTiO₃. إن هذا الخلط بين الاسم الهيكلي، والكيان التركيبي هو مبالغة في علم المواد، ولكن نادرا ما يتم التعامل معه بشكل صريح، وسيتم وضع التركيبة المعدنية الأصلية بين أقواس مربعة، أي [CaTiO₃] التي تشير إلى هيكل بيروفسكيت وليس إلى تكوين المركب CaTiO₃. هذه الشكليات لم يتم تبنيها على نطاق واسع وما زال هذا الالتباس موجود.

يحتوي البروفسكيت المثالي على ترتيب بسيط للغاية من الأيونات التي يتم توضيحها في الشكل (2-1). تشكل البنية المكعبة (isometric) ليس بواسطة CaTiO₃ ولكن بواسطة SrTiO₃ مع $a=3.905\text{\AA}$, $Z=1$ والزمرة الفضائية $Pm\bar{3}m$. تقع ذرات Ti في الزوايا، والذرات Sr في وسط المكعب. ويتم وضع ذرات الأوكسجين في مراكز حواف المكعب الاثني عشر، حيث تشكل سلاسل الزاوية المشتركة ثمانية الأسطح TiO₆، والتي تمتد بلا حدود في ثلاثة أبعاد. ثمانية الأسطح TiO₆ مثالية مع زوايا 90 درجة وستة روابط Ti-O متساوية عند 1.952\AA . يحيط بكل ذرة Sr اثني عشر أكسجين متساوية البعد عند 2.761\AA . إن الصيغة البنوية المكتوبة بوضوح مع رقم التنسيق لكل أيون والتماثل المحلي هي كما يلي:



يمكن أيضًا اعتبار البروفسكيت المثالي كبنية قريبة من المكعبة حيث يتم تكديس الأكسجين والذرات السريعة في طبقات مكعبة قريبة من المكعب على طول الاتجاه المكعب [111]. بعض من الثقوب الناتجة من ثمانية الأسطح تشغلها ذرات Ti [5].



الشكل (2-I): بنية البروفسكيت المثالي، موضحة في بنية SrTiO_3 حيث نلاحظ ثماني السطوح ذات الزاوية المشتركة الممتدة في ثلاثة أبعاد [5].

I-2-3- شروط إستقرار بنية البروفسكيت :

إن من شروط استقرار بنية البروفسكيت هو ارتكازها على عاملين مهمين:

- الأول يُدعى معامل التحمل (Tolerance Factor).

- الثاني يُسمى فعل يان-تيلر (Jahn-Teller effect).

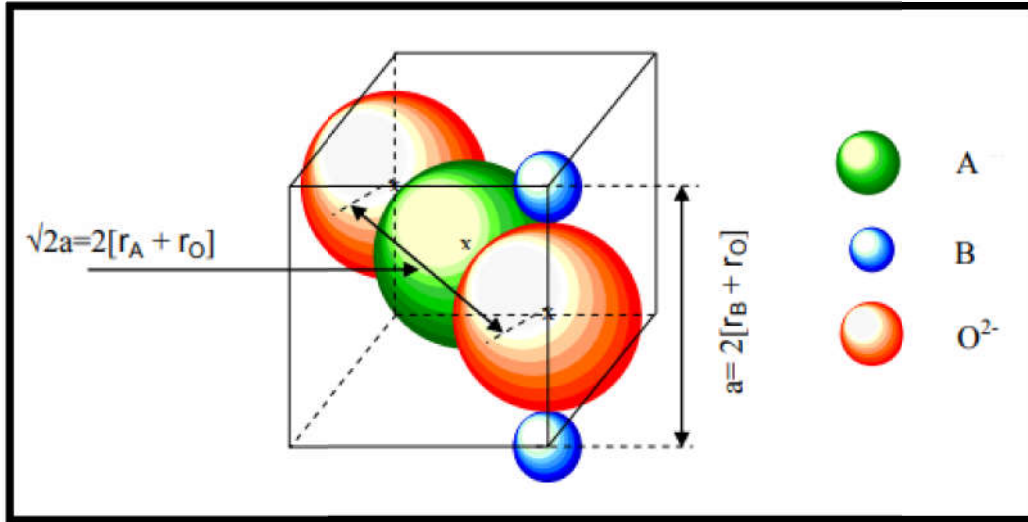
I-2-3-1- معامل التحمل (Tolerance Factor) :

لفهم الانحرافات عن البنية المكعبة المثالية، تعتبر أكاسيد ABO_3 لأول مرة على أنها بلورات أيونية بحتة. في حالة البنية المثالية، فإن علاقة a التالية التي تربط بين نصف قطر A ، B ، وأيونات O^{2-} تكون محققة [6]:

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

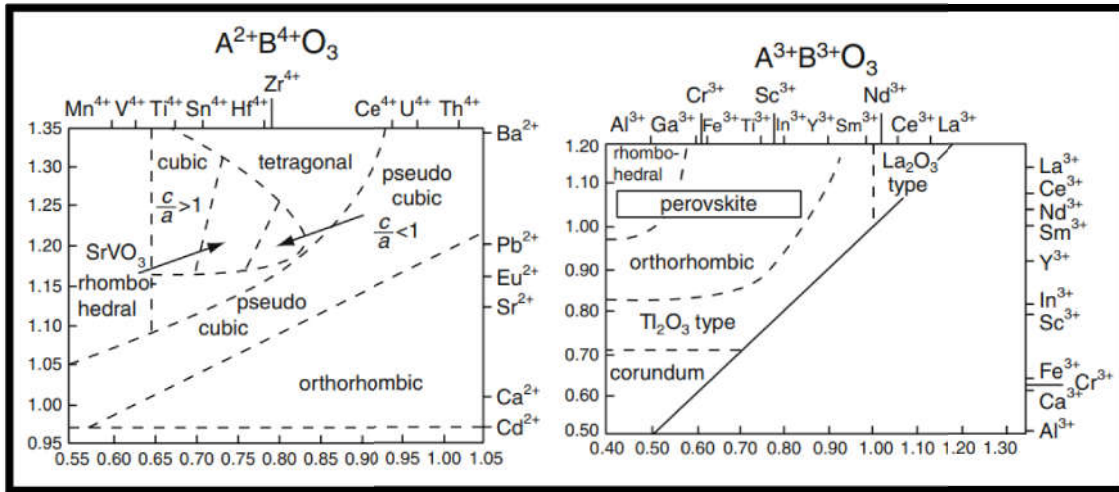
يمكن توضيح العلاقة السابقة في الشكل (3-I)، كما يمكن التعبير عن الانحراف عن البنية المثالية في أكاسيد البروفسكيت من خلال ما يسمى معامل التحمل التالي t :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \dots \dots \dots (3-I)$$



الشكل (3-I): مكعب البيروفسكيت ABO₃، يوصف محاور الشبكة بتعبيرين المعروضة في الشكل [7].

تتراوح قيمة t في مركبات البروفسكيت بين 0.80 و 1.10 تقريباً، ويلاحظ أن الأكاسيد ذات قيم t أقل من 0.80 تتبلور في بنية FeTiO₃ (ilmenite)، وهو شكل متعدد الأشكال لبنية البروفسكيت. يبدو من غير الضروري أن نقول أنه بالنسبة لبنية المكعب المثالي، تكون قيمة t قريبة من 1 أو على الأقل أكبر من 0.89. يوضح الشكل (4-I) مجموعات البلورات لـ $A^{2+} B^{4+} O_3$ ومجموعات $A^{3+} B^{3+} O_3$ ، والتي ترتبط بالانحراف عن البنية المثالية. مع انخفاض قيمة t ، يتم تحويل بنية وحدة الشبكة من مكعب إلى ثلاثي الميل نتيجة التشوهات المتزايدة.



الشكل (4-I): تأثير الحجم الأيوني للكاتيونات A و B في الموقع على التشوهات المرصودة لبنية البروفسكيت [6].

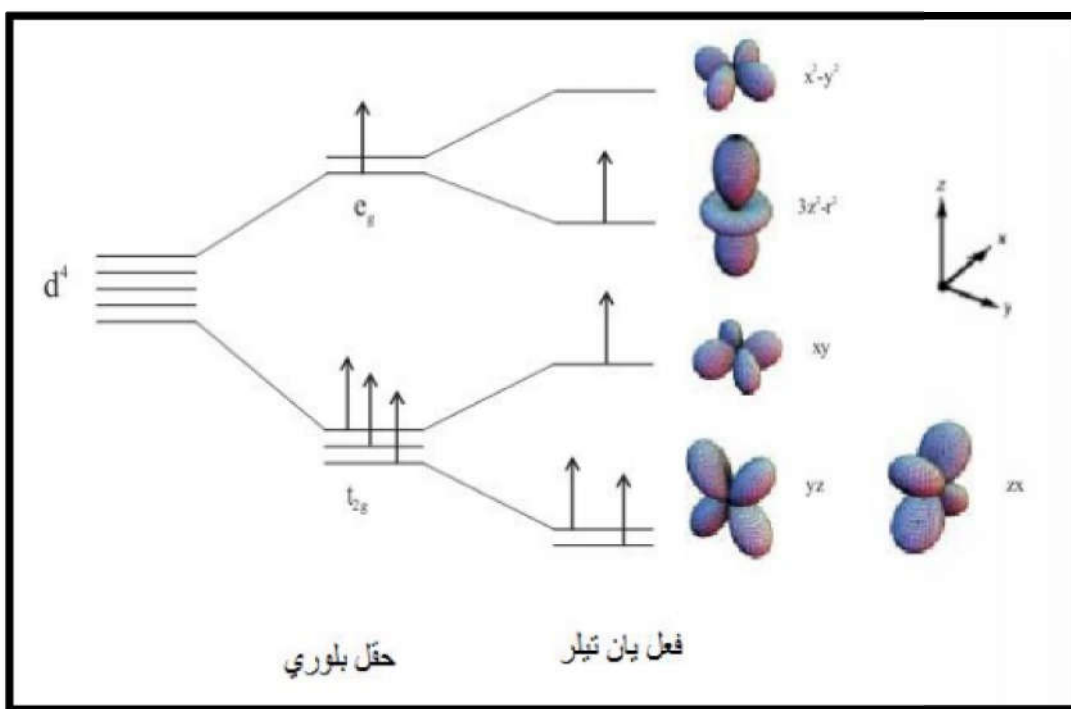
I-2-3-2-1-2-فعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect) :

إن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانية الأسطح BO₆، و هذا التأثير يسمى بفعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect). ولقد عرفه العالمان آرثر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات) B مع

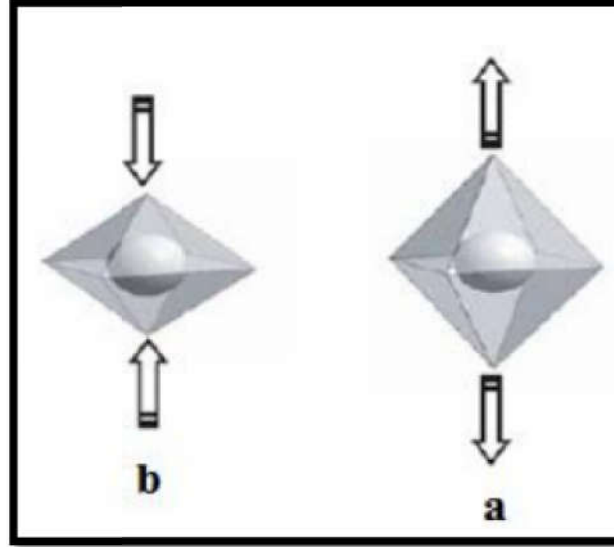
الأوكسجين المحيط بها. كما يمكن أن نعرفه بالنظرية التالية: "كل جزيء غير خطي، لا يمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها انحلال في الحالة المستقرة".

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

إن تأثير يان- تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في T_{2g} و E_g ، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات و حالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، و ينص هذا التأثير على أن: " لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر و الطاقة في النظام"، و هذا يتم بالاستناد إلى الإلكترونات في الطبقة 3d للكاتيونات B. و بالإضافة إلى ذلك فإن مستويات الأوربيتالات T_{2g} و E_g تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة و التقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (5-I) وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو إنضغاط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B كما أسلفنا الذكر سابقا و الشكل (6-I) يوضح ذلك [8، 9، 10].



الشكل (5-I): إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان- تيلر (J-T) [8].



الشكل(6-I): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال الاستطالة (a) والضغط (b) [9].

I-2-4- الخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت :

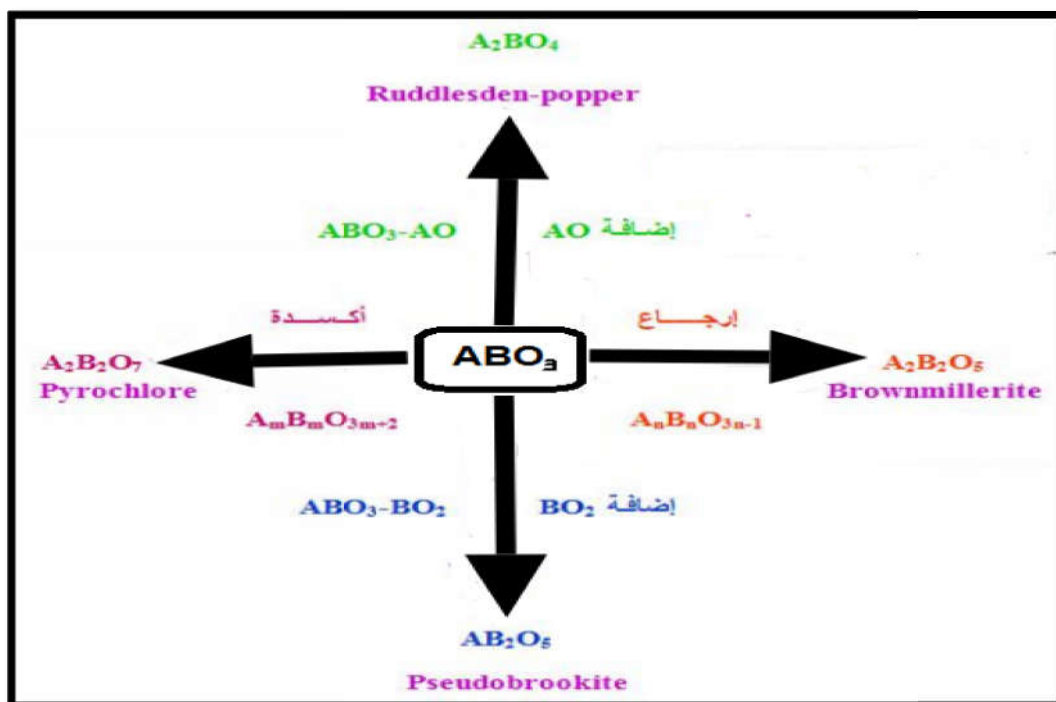
بسبب مجموعة متنوعة من الهياكل والتركيبات الكيميائية، تحمل أكاسيد البروفسكيت مجموعة كبيرة ومتنوعة من الخصائص الفيزيائية. ومن الخصائص المشهورة لأكاسيد البروفسكيت هي الكهرومغناطيسية في أكاسيد $BaTiO_3$ والموصلية الفائقة في $Ba_2YCu_3O_7$.. الخ. بالإضافة إلى هذه الخصائص المعروفة، تبدي العديد من أكاسيد البروفسكيت موصلية كهربائية جيدة، والتي هي قريبة من المعادن، والموصلية الأيونية، وكذلك الموصلية المختلطة الأيونية والإلكترونية. بناءً على هذه الاختلافات في خاصية التوصيل الكهربائي، يتم اختيار أكاسيد البروفسكيت كمكونات لخلية وقود الأكسيد الصلب SOFC. ومن المعروف أيضاً أن العديد من أكاسيد البروفسكيت تُظهر نشاطاً تحفيزياً عالياً بالنسبة لمختلف التفاعلات، على وجه الخصوص، تفاعلات الأكسدة [11]. يقدم الجدول (I-1) أمثلة للخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت. في هذا القسم، نوقش باختصار العديد من الخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت، وهي الطاقة الكهرومغناطيسية، والمغناطيسية، والموصلية الفائقة، والنشاط التحفيزي.

الجدول (1-I): الخصائص النموذجية لأكاسيد البروفسكيت [6].

مركب نموذجي	خاصية نموذجية
BaTiO ₃ , PdTiO ₃	الفيرومغناطيسية
Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃	بييزوكهربائية
ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃	التوصيل الكهربائي
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈ , La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇	الموصلية الفائقة
,La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃	أيون الموصلية
LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆	المغناطيسية
LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃	التحفيزية
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	قطب كهربائي

I-2-5- المشتقات البروفسكيتية :

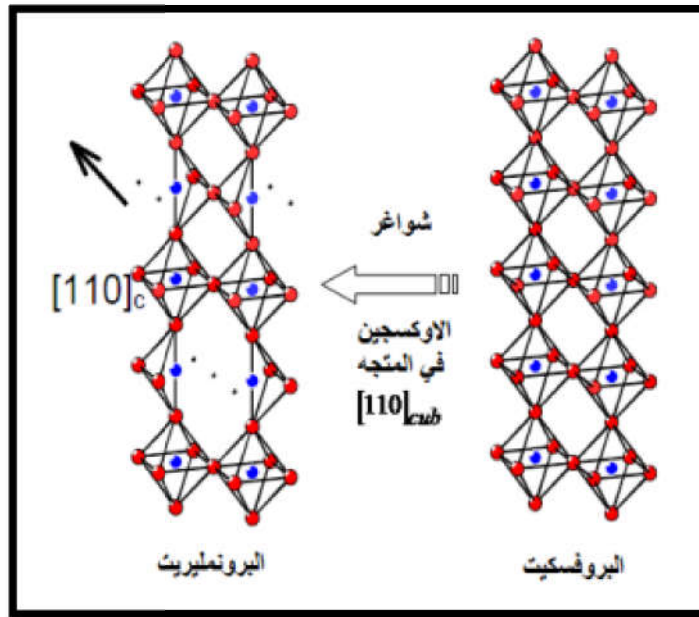
إن مرونة البنية البروفسكيتية، بالإضافة إلى عدم تجانسها ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (7-I).



الشكل (7-I) : مشتقات البنية البروفسكيتية [12].

فعند إضافة AO إلى البنية البروفسكيتية تتحول إلى الطور A_2BO_4 (Ruddlesden - popper) أما عند إضافة BO_2 فينتج عنهما الطور $A_2B_2O_5$ و كمثل على ذلك Pseudobrookite، و الأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغيير محتوى الأوكسجين من خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هي على التوالي $A_2B_2O_7$ من أمثلتها أكاسيد Pyrochlore، و $A_2B_2O_5$ التي تسمى بـ Brownmillerite وهذه الأخيرة هي محور دراستنا في هذه الأطروحة.

والمقصود بالطور أو الناتج $A_2B_2O_5$ هو البنية التي يتم الحصول عليها من خلال إرجاع البروفسكيت ABO_3 عن طريق شواغر الأوكسجين (إخلاء لبعض أماكن الأوكسجين) في المتجه $[110]_{cub}$ وبالتالي الحصول على $ABO_{2.5}$ كما هو موضح في الشكل (8-I) [13،12].



الشكل (8-I) : إشتقاق البراونمليريت عن طريق وجود شواغر الأوكسجين في المتجه $[110]_{cub}$ لبنية البروفسكيت [12].

3-I- بنية البراونمليريت:

1-3-I- نبذة تاريخية:

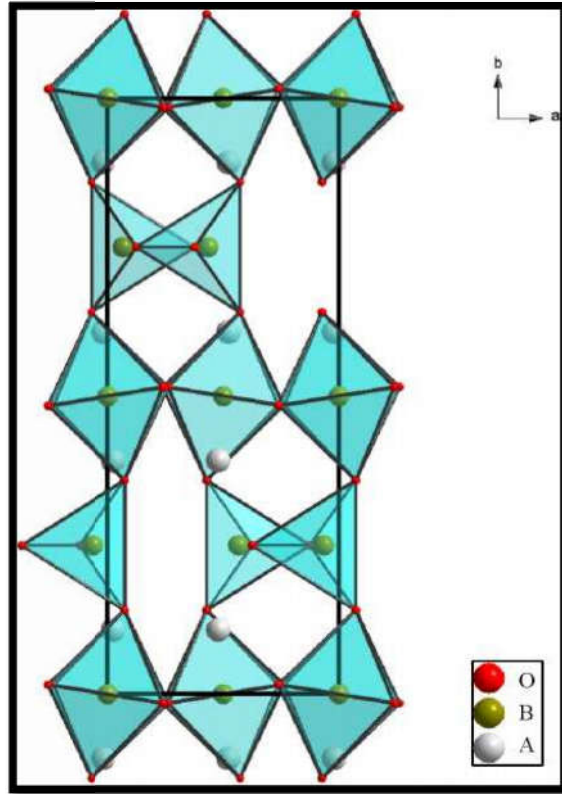
لقد سُميت بنية البراونمليريت بهذا الاسم نسبة إلى العالم براونمليير (L. T. Brownmiller) الذي اكتشفها في عام 1928م برفقة العالمين هانسن (W. C. Hansen) و بوق (R. H. Bogue) عندما قاما بأول دراسة على المركبات التالية: Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، $4CaO$ ، حيث تمكنا من إثبات أن الهيكل العام للبراونمليريت هو $A_2B_2O_5$ [14].

2-3-I- وصف بنية البراونمليريت :

النموذج البلوري البراونمليريتي $A_2B_2O_5$ ينبثق من بنية البروفسكيت ABO_3 وذلك بإزالة 1/3 أيونات الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجه $(0k0)$ في خطوط موازية للمحور c ($c < a < b$). هذه الثغرات التي

تشكل مسارات الهجرة أحادي البعد من الأيونات في طبقات رباعي السطوح، يمكن أن تسهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأكسجين [7].

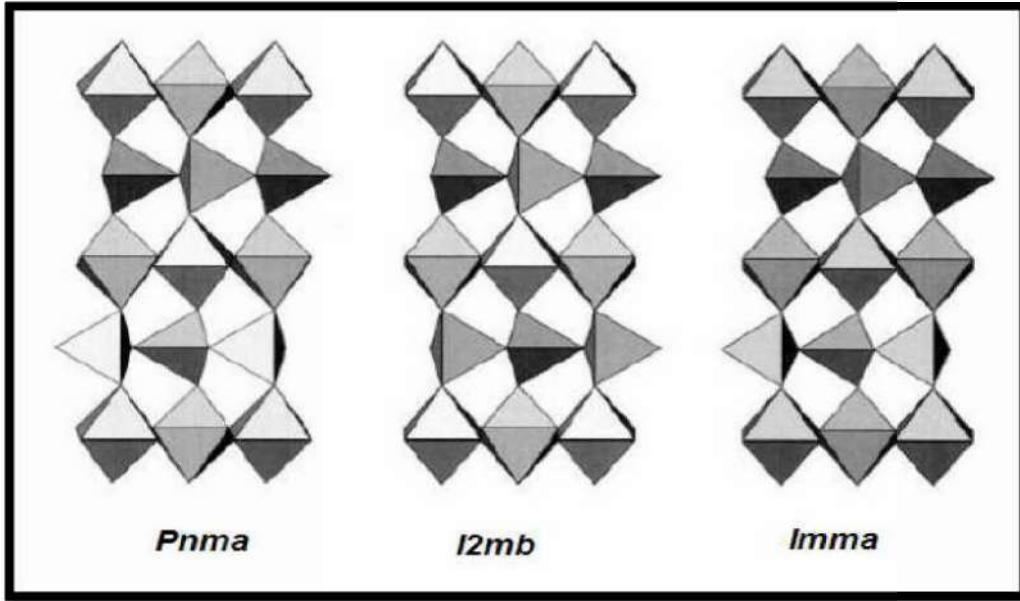
تؤدي أيونات الأكسجين إلى سلاسل رباعي السطوح متعرجة (انظر الشكل (9-I))، حيث يتم توضيح ترتيب الفجوات في طبقات رباعي الأسطح. تتكون مركبات البراونمليريت بالتالي من طبقات متناوبة من ثمانيةات ورباعيات الأسطح، والتي ترتبط بها المعلمات الشبكية لهذا النوع من البنية بتلك الخاصة بالشبكة البيروفسكيتية $a \approx c \approx \sqrt{2} a_p$ و $b \approx 4 a_p$.



الشكل (9-I): بنية البراونمليريت، نموذج متعدد السطوح وترتيب الشغرات في طبقات من رباعي الأسطح [7].

وأظهر البحث العلمي في علم البلورات أن هذه المركبات تتبلور في الزمرة الفضائية $Imma$ ، ولكن أول دراسات حقيقية عن طريق انعراج الأشعة السينية التي حققها العالم برتوت (E. F. Bertaut) على بلورة واحدة لاقت صعوبة في إيجاد الحلول البنيوية، لكن استخدام الطريقة الإحصائية اثبت تحقق الشرط $h+k+l=2n+1$ الذي ينتمي لشبكة برافي من النوع P وبالتالي تبلور المركب في الزمرة الفضائية $Pnma$.

من ناحية أخرى، فقد قام بإجراء دراسات بنيوية لمركبات متماثلة وهي $SrFeO_{2.5}$ ، $Sr(Fe,Co)O_{2.5}$ ، $BaInO_{2.5}$ ، $SrMn_{0.5}Ga_{0.5}O_{2.5}$ ، $CaFeO_{2.5}$ والتي تم دراستها بواسطة الانعراج النيوتروني لأنه هو التقنية الأكثر حساسية لذرات الأكسجين و إعطاء وصف أكثر دقة للتناوب في BO_4 رباعي السطوح وقد أظهر كل هذا البحث أن مركبات البراونمليريت يمكن أن تتبلور في الزمرة الفضائية $Imma$ ، $Pnma$ أو $I2mb$ كما هو موضح في الشكل (10-I) [2،12].

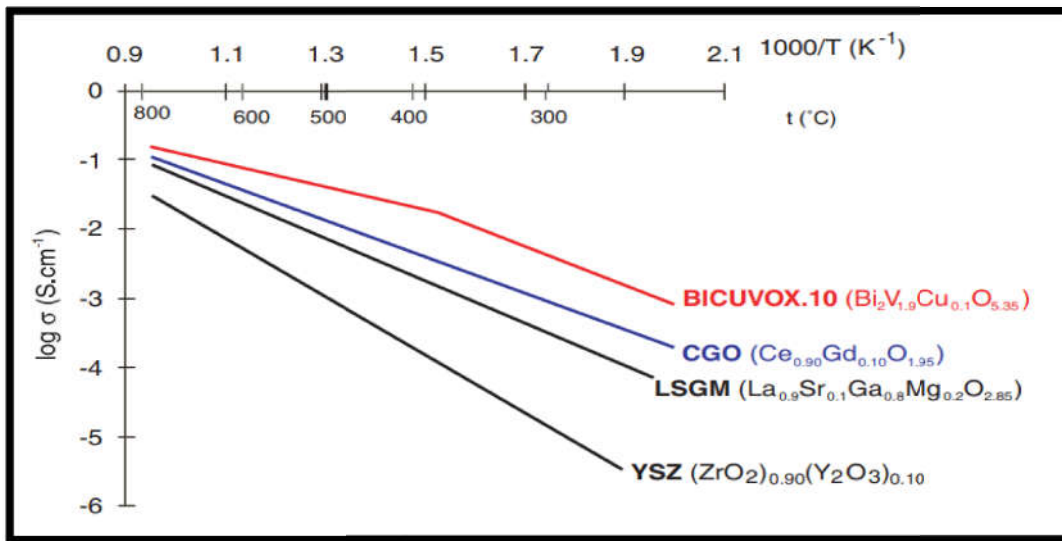


الشكل (10-I): الزمر الفضائية الممكنة لبنية البراونمليريت [13].

I-4-الموصلية الأيونية:

في الموصلات الأيونية من النوع SOFC، يحدث التدفق بواسطة حركة أيونات الأكسجين من خلال الشبكة البلورية. هذه الحركة ناتجة عن قفز أيونات الأكسجين النشط حرارياً، والانتقال من موقع شبكي إلى موقع شبكي، مع انجراف مترابك في اتجاه الحقل الكهربائي.

وبالتالي فإن الموصلية الأيونية تعتمد بشدة على درجة الحرارة، ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة يمكن أن تقترب من القيم القريبة من 1 Scm^{-1} ، مقارنة بمستويات الموصلية الأيونية الموجودة في السائل الكهربائي (انظر الشكل (11-I)).



الشكل (11-I): الموصلية الأيونية لبعض من موصلات أيونات الأكسيد الواعدة كدالة لدرجات الحرارة المعكوسة [15].

ومن الواضح أن هذا خاصية رائعة لهذه المواد الصلبة ولنفهم أصولها، يجب علينا إجراء العديد من الملاحظات الهامة .

الملاحظة الأولى هي أن البنية البلورية يجب أن تحتوي على مواقع شاغرة تعادل تلك التي تشغلها أيونات الأكسجين الشبكية. وثانياً، يجب أن تكون الطاقة المشتركة في عملية الهجرة من موقع واحد إلى الموقع المكافئ غير المشغول صغيرة، وبالتأكيد أقل من 1eV بالنسبة لموصل أيون أكسجين، فإن هذا العائق الصغير أمام الهجرة يبدو للوهلة الأولى أنه يصعب تحقيقه لأن أيونات الأكسجين هي أكبر مكونات الشبكة، مع نصف قطر أيوني 1.4 Å.

من أجل الحصول على مادة عبارة عن موصل أيوني نقي من نوع SOFC (إكتروليت صلبة)، يجب أن يكون مستوى أي مساهمة إلكترونية في إجمالي التوصيل الكهربائي ضئيلاً، فليس من السهل تحقيق هذا الأمر على الإطلاق. في هذه الحالة حتى التركيزات المنخفضة جداً من الموجات الحاملة الإلكترونية ستؤدي إلى مكوّن إلكتروني هام بسبب الحركة العالية جداً للإلكترونات والثقوب بالمقارنة مع الحركات الأيونية. في الواقع، فإن معظم موصلات أيونات الأكسجين هي في الواقع موصلات مختلطة، والقليل منها قادر على تصنيفها موصلات أيونية خالصة.

إلا أن هذه الصورة البسيطة تتجاهل حقيقة أنه في معظم التطبيقات التكنولوجية يتم استخدام هذه المواد في الظروف القاسية، حيث يتم تطبيق إما تدرج ضغط جزئي للأكسجين أو يتم توليده عبر غشاء كثيف من المادة. على سبيل المثال، يجب أن يبقى إلكتروليت خلية الوقود ثابتاً مع تطبيق الهواء على القطب السالب، ويبقى الهيدروجين في القطب الموجب عند درجة حرارة 800 درجة مئوية أو أكثر. في ظل هذه الظروف القاسية، ستحدث عملية إرجاع للعديد من الأكسيدات وهذه العملية ينتج عنها تحرير إلى الموصلية الإلكترونية. عدد قليل جداً من المواد يستوفي المتطلبات الصارمة اللازمة لتكون بمثابة إلكتروليت في جهاز مثل SOFC، وبالتالي الحاجة إلى البحث عن بدائل ذات خصائص متفوقة [15].

الخلاصة:

إن من بين البنيات المستحدثة والتي تدخل في صنع إلكتروليت خلايا الوقود هي بنية البراونمليريت، المنبثقة من بنية البروفسكيت بإزالة 1/3 أيونات الأكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجه، و بالتالي تتشكل فيها فجوات يمكن أن يحدث من خلالها التوصيل الأيوني الذي يُعد ميزة مُهمّة لهذه البنيات.

تطرقنا في هذا الفصل إلى الوصف الدقيق لبنيتي البروفسكيت والبراونمليريت، وسندرس في الفصل الموالي أهم الطرق والتقنيات المستعملة في البلورات وهي طريقة انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية و الأكثر شيوعاً لتحديد البنى البلورية.

قائمة المراجع

- [1] A. B. Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *renewable and sustainable energy reviews* **6**, 433–455, (2002).
- [2] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2015).
- [3] س. برحومة، ن. حومدي، "دراسة البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2017).
- [4] H. Tanaka, M. Misono, "Advances in designing perovskite catalysts" *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 381-387, (2001)
- [5] A.S. Bhalla , Ruyan Guo ,Rustum Roy," The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", *Mat. Res. Innovat.* **4**:3–26, (2000).
- [6] T. Ishihara, Editor, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", ISBN 978-0-387-77707-8, (2009)
- [7] M. S. Mahboub, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$)", thèse doctorat, université mentouri, Constantine, Algérie, (2012).
- [8] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale", thèse de doctorat, université de Caen, (2002).
- [9] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", these doctoral in philosophy, university college London, British, (2010).
- [10] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ ", thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [11] N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Kojima, Liquid-phase assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(3), 609–616, (1993).

[12] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", Thèse de doctorat, Université de Rennes1, France, (2003).

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

[14] W. C. Hansen, L. T. Brownmiller, R. H. Bogue, J. Am. Chem. Soc. 50(2), 396-406, (1928).

[15] S. J. Skinner and J. A. Kilner, Oxygen ion conductors. ISSN:1369 7021 © Elsevier Science Ltd (2003).

الفصل الثاني

انعراج الأشعة السينية

II-1-1- مقدمة:

لم تنحصر أهمية اكتشاف الأشعة السينية بالتطبيقات العلمية التي أدت إليها فحسب، بل تعدتها إلى التأثيرات النظرية التي أحدثتها في مجمل العلوم الفيزيائية.

لقد ساهمت الأشعة السينية سواء بالأبحاث التي جرت حولها أو بتلك التي جرت بواسطتها في حل كثير من المعضلات التي يواجهها العلم. حيث ركزت أولى تطبيقات الأشعة السينية على دراسة البلورات بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات [1].

II-2- نبذة تاريخية:

في عام 1895 قام العالم الألماني رونتجن (W. C. Röntgen) بأجراء تجاربه على السلوك الإلكتروني داخل أنبوب مفرغ جزئياً، وعند تسليط فولتية عالية بين طرفي الأنبوب من الهواء لاحظ ظهور ضوء باهت نتيجة لتأين جزيئات الهواء بواسطة الإلكترونات السريعة وعند تسليط تلك الفولتية بين طرفي الأنبوب داخل مختبر مظلم لاحظ ظهور ضوء باهت على قطعة ورق صغيرة مغطاة بسيانيد البوتاسيوم KCN موجودة بالقرب من الأنبوب.

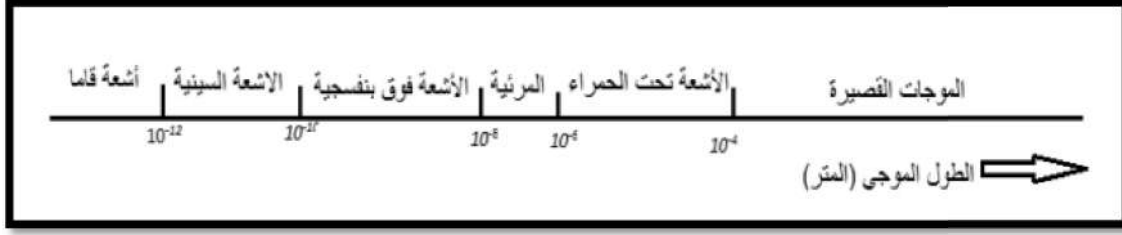
إن السبب في ظهور الضوء الباهت يرجع إلى فلورة سيانيد البوتاسيوم ولا يرجع إلى الإلكترونات المنبعثة من المهبط لأنها لا تخترق الزجاج ولا إلى عملية التفريغ الكهربائي لأن الأنبوبة مغطاة بقطعة سميكة من الورق الأسود. ومما تقدم استنتج رونتجن أن أشعة غير معروفة تولدت نتيجة لتسليط فولتية عالية بين المهبط والمصعد والتي لها القابلية على اختراق الزجاج وفلورة بعض المواد واطلق عليها الأشعة السينية.

بعد ذلك استطاع الفيزيائي ماكس فون لاوي (Max Von Laue) خلال سنة 1912 مع تلميذه فريدريك و كنيبنغ تحقيق أول تجربة لانعراج الأشعة السينية على البلورات مثبتاً كذلك الطبيعة الموجية للأشعة السينية [2].

II-3- الأشعة السينية:**II-3-1- طبيعة الأشعة السينية:**

للأشعة السينية نفس طبيعة الضوء، أي أنها موجة كهرومغناطيسية تختلف عن موجة الضوء المرئي بطول الموجة فقط، إذ إن ذبذبة أي أشعة سينية أعلى من ذبذبة الضوء المرئي وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها أكبر من تلك التي يحملها أي ضوء مرئي. وتجدر الإشارة إلى أن كل ما قيل حول ازدواجية طبيعة الضوء (موجة-جسيم) يبقى صحيحاً في ميدان الأشعة السينية [3].

نسمي الأشعة X تلك الإشعاعات المحصورة بين $100 - 0.1 \text{ \AA}$ تقريباً. هذه الحدود ليست دقيقة، لأن طريقة إنتاجها هي التي تحدد هذه الأشعة (أنظر الشكل (II-1)).



الشكل (1-II): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية [4].

إن مجموعة الإشعاعات الكهرومغناطيسية تملك أساساً طبيعة مشتركة تميزها في تفاعلاتها مع المادة، الوسيط الذي يخص كلا منها: طول الموجة أو الطاقة E للفوتون، الذي هو جسيم ذو كتلة معدومة، غير مشحون، ينتقل بسرعة الضوء و ينقل كمية طاقة E محدودة [4]. تملك الأشعة السينية ككل أشكال الطاقة المنبعثة خصية مزدوجة موجبة و جسيمية، يمكن تشبيهها في الحالة الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء وتعطى طاقتها بـ:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1 - II)$$

حيث: $h = 6,626.10^{-34}$ J.s ثابت بلانك.

$c = 3.10^8$ m/s سرعة الضوء في الفراغ.

λ (m) طول الموجة.

وبإدخال القيم العددية نحصل على علاقة بسيطة بين الطاقة و الطول الموجي

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

2-3-II- خصائص الأشعة السينية:

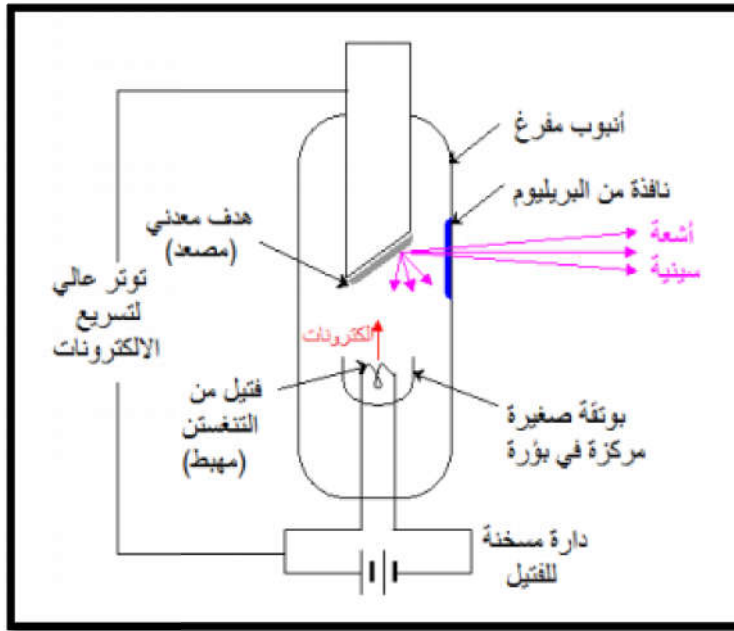
تمتاز الأشعة السينية بالخصائص التالية [2،5]:

- 1- قدرة الأشعة السينية على النفاذ خلال المواد بنسب متباينة وتضعف عند مرورها خلال قطعة من الألمنيوم ذات سمك (15 mm) ولكنها لا تمحو تأثيرها كلياً، كما إن هذه الأشعة لا تخترق الزجاج الرصاصي ولكن يمكنها اختراق الأنواع الأخرى من الزجاج التي لها نفس السمك.
- 2- قابليتها على تأيين ذرات الغازات التي تمر من خلالها.
- 3- تعمل على فلورة الشاشة المطلية بسيانيد الباريوم البالتيني ومواد أخرى مثل الملح الحجري وأملاح الكالسيوم والزياج واليورانيوم.
- 4- تأثيرها على الألواح الفوتوغرافية والأفلام السريعة.

II-4- إنتاج الأشعة السينية:

يمكن توليد الأشعة السينية عند اصطدام الإلكترونات السريعة جدا بمادة الهدف داخل أنبوب الأشعة السينية وتفقد تلك الإلكترونات طاقتها الحركية حيث يسخن الخويط لدرجات حرارة عالية تؤدي إلى تحرير الإلكترونات التي تتجذب نحو المصعد نتيجة لتسليط فرق جهد عال بين المصعد والمهبط، وعند اصطدام هذه الإلكترونات بمادة الهدف تفقد طاقتها خلال سلسلة من التفاعلات تسمى بالتصادمات الأيونية يؤدي بعضها إلى إنتاج الأشعة السينية بأطوال موجية مختلفة [6،7،8].

يسمى الأنبوب المسؤول عن إنتاج الأشعة السينية بـ : أنبوب كوليدج، وهو على إسم الشخص الذي قام بتصنيعه كما هو موضح في الشكل (II-2).



الشكل (II-2): رسم تخطيطي لأنبوب كوليدج [9].

II-4-1- المكونات الرئيسية لأنبوب الأشعة السينية:

II-4-1-1- الفتيلة (مصدر الإلكترونات):

تختار مادة الفتيلة في أنابيب الأشعة السينية من بين الفلزات التي تتمتع بدرجة إنصهار مرتفعة. وتستخدم فتيلة مصنوعة من سلك رفيع من التنجستن في معظم أنابيب الأشعة السينية. والسلك الرفيع يعمل على مقاومة التيار الكهربائي خلاله، ولذلك ترتفع درجة حرارة السلك مع زيادة شدة التيار الكهربائي المار فيه، وقد تصل إلى أمبيرات عدة (الأمبير هو وحدة قياس شدة التيار الكهربائي).

تتحرر الإلكترونات من سطح الفتيلة الساخنة بمعدل يتزايد مع شدة التيار الكهربائي. وتنطلق الإلكترونات بسرعة نحو المصعد تحت تأثير فرق جهد كهربائي كبير مُسلط عليها حتى تصطدم ببقعة صغيرة في مادة الهدف التي تسمى بقعة التجميع (البقعة البؤرية)، وهي المساحة التي تسقط عليها الإلكترونات المسرعة، وتنطلق منها الأشعة السينية [10].

II-4-1-2- المصعد (مجمع الإلكترونات):

يكون المصعد عبارة عن قضيب إسطواني من النحاس تحتوي نهايته الموجهة للقطب السالب (المهبط) على شريحة مادة الهدف. وإصطدام الإلكترونات المسرعة بمادة الهدف في بقعة صغيرة نسبياً يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الهدف، ولذلك يعد التخلص من درجات الحرارة أحد المتطلبات المهمة عند تصميم مادة الهدف.

ويتخلص من الحرارة الناتجة أثناء التشغيل بأكثر من طريقة حسب التصميم، والغرض من استخدام الأنبوب. ويمكن التخلص من الحرارة بواسطة التوصيل الحراري عبر قضيب المصعد إلى خارج الأنبوب، لتتم عملية التبريد بالزيت، بالماء أو أي وسيلة أخرى [10].

II-4-1-3- نوافذ البريليوم:

تسمح المرشحات باستبعاد بعض الأطوال الموجية والسماح للبعض الآخر، بالإضافة إلى بوتقة صغيرة مركزة للإلكترونات في بؤرة تحوي المهبط (انظر الشكل (II-2)).

تتولد الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون تم تسريعه (تعجيله) في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة معدنية (المصعد) فتنبعث الأشعة السينية حسب الآليتين التاليتين:

– كبح الإلكترونات من طرف ذرات الهدف ينشأ عنها إشعاع مستمر يسمى أيضاً بإشعاع الكبح.

– تملك الإلكترونات المسرعة طاقة كافية لإثارة بعض ذرات الهدف فتضطرب طبقاتها الإلكترونية الداخلية، هذه الذرات المثارة تصدر أشعة سينية لترجع إلى الحالة الأساسية و يسمى هذا الانبعاث بالإشعاع المميز لأنه يتعلق بتركيب مادة المصعد [9].

II-4-2- أنواع الأشعة السينية:

تعتبر الأشعة السينية ظاهرة كهروضوئية عكسية لأن الأشعة السينية تتولد نتيجة لتحويل طاقة الإلكترونات المنبعثة من المهبط والساقطة على الهدف المثبت على المصعد إلى فوتونات للأشعة السينية وتكون هذه الأشعة على نوعين [11]:

II-4-2-1- الأشعة السينية المميزة:

عند سقوط الإلكترونات السريعة على ذرات الهدف فإن هذه الإلكترونات تقتلع أحد الإلكترونات الداخلية وقد يغادر الذرة نهائياً فتحصل على حالة تأين أو قد يرتفع إلى مدار أكثر طاقة وتحصل حالة التهيج، وفي كلتا الحالتين تكون الذرة متهيجة فتحاول العودة إلى حالة الاستقرار عندما يهبط أحد إلكترونات المدار العليا (ذات الطاقة العالية) ليملى الفراغ الذي تولد في المدارات الداخلية، ونتيجة لفرق الطاقة بين المدار العلوي والمدار الداخلي تبعث الطاقة بشكل فوتونات للأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (II-3). وهذه الأشعة صفة مميزة لذرات الهدف بحيث إن [11]:

$$hv = E_2 - E_1$$

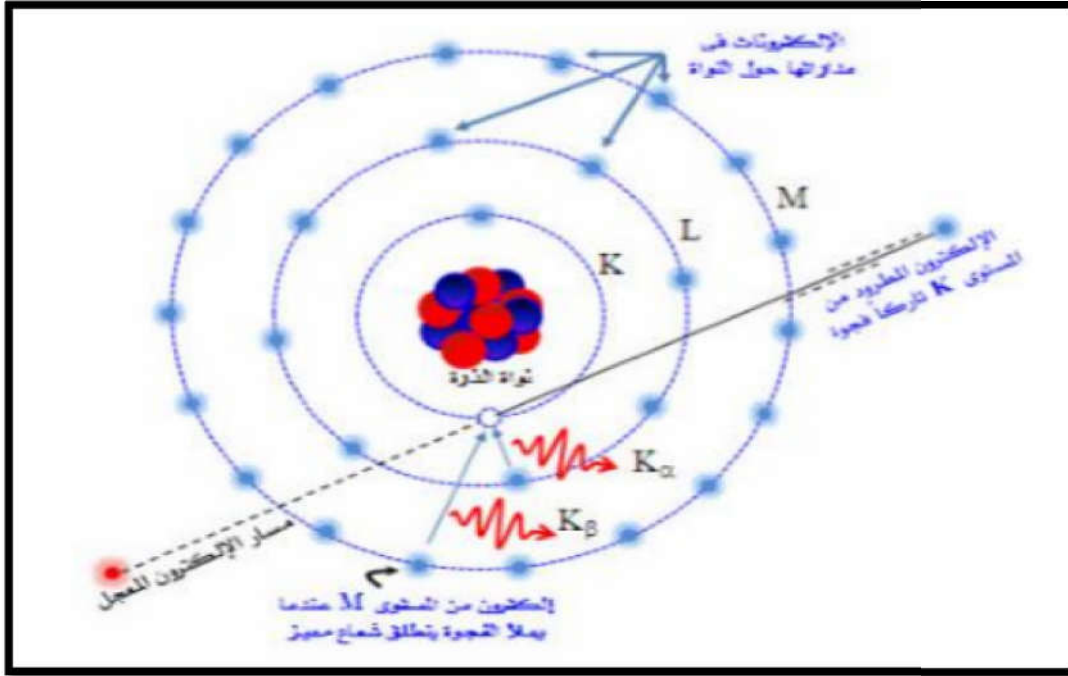
$$(3 - II)$$

حيث أن h ثابت بلانك.

ν تردد الفوتونات المنبعثة.

E_2 طاقة الإلكترون في المدار الأعلى.

E_1 طاقة الإلكترون في المدار الداخلي.



الشكل (II-3): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية [10].

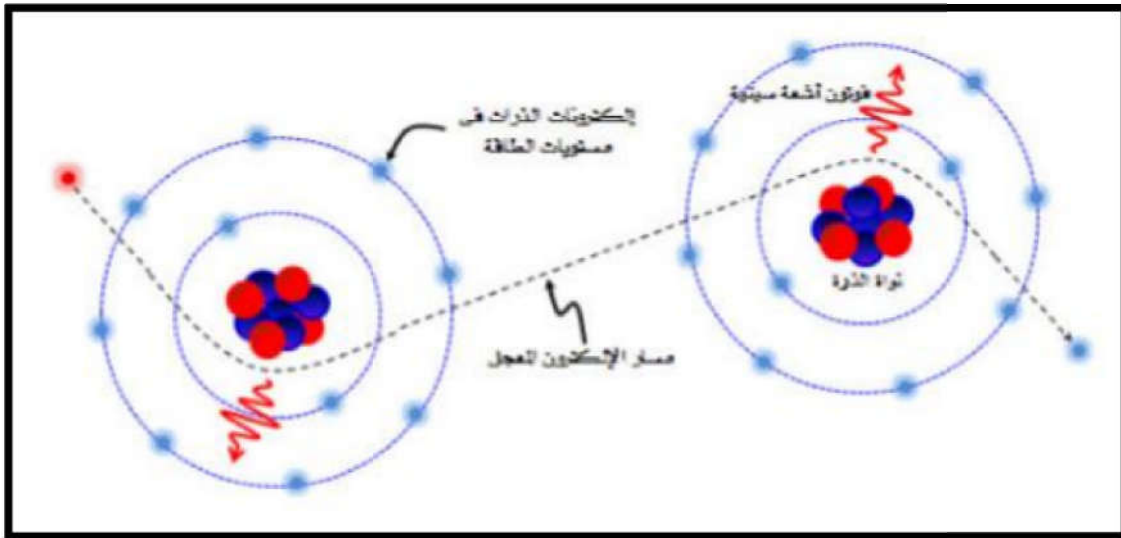
ولا تشمل عملية عودة الذرة إلى حالة الاستقرار انتقال إلكترون واحد فقط، وإنما انتقال مجموعة من الإلكترونات وعندما يهبط إلكترون من المدار L إلى المدار K قد يتكون طيف خطي يسمى K_{α} والفراغ الذي تولد في المدار L سوف يملأ بأحد إلكترونات المدار M مكونة الطيف الخطي L_{α} أما الطيف الناتج من انتقال الإلكترونات من المدار M إلى K فيسمى K_{β} . والطيف الناتج من انتقال الإلكترونات من المدار N إلى L فيسمى L_{β} ومن المدار O إلى L يسمى L_{α} ويستفاد من هذا النوع من الأشعة السينية (الأشعة السينية المميزة) في معرفة نوع العناصر [11].

II-2-4-2- الأَشعة السينية المستمرة:

تنتج الأشعة السينية المستمرة عندما يحدث تفاعل بين الإلكترونات المسرعة مع المجال الكهربائي حول انوية ذرات مادة الهدف. فينتج عنه انحراف مفاجئ لمسار الإلكترون، وفقد جزء من طاقته أو كل طاقته بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية 'الفرملة' كما هو موضح في الشكل (II-4). والطاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ على شكل موجات كهرومغناطيسية طبقاً لنظرية ماكسويل العامة لإشعاع الكهرومغناطيسية. وقد يتناقص تسارع الإلكترون الواحد أكثر من مرة على طول مساره في مادة الهدف. وكل تفاعل من هذا النوع قد ينتج عنه فقدان جزء من طاقة الإلكترون أو كلها، ومن ثم فإن الفوتونات الناتجة

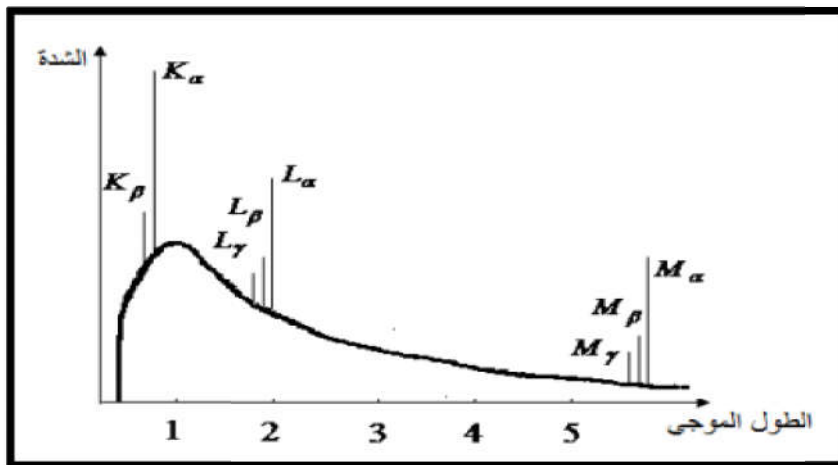
قد تمتلك أي مقدار من الطاقة حتى قيمة عظمى تساوي الطاقة الأصلية للإلكترون المسرع، أي أن طاقة الأشعة السينية الناتجة تكون متصلة ومحصورة في مدى معين. ولذلك سميت "بالأشعة السينية المستمرة".

ويعتمد اتجاه انبعاث الفوتون على طاقة الإلكترون أيضا. وكلما زادت طاقة الإلكترون يصبح اتجاه انبعاث الفوتون أقرب إلى اتجاه الإلكترون المسرع قبل التأثير بالمجال الكهربائي لبروتونات النواة. لذلك عندما تبلغ طاقة الإلكترون ملايين عدة من الإلكترون فولت (كما يحدث في مجالات الجسيمات)، تقصف الإلكترونات المسرعة مادة الهدف من جانب واحد، فتنبعث الأشعة السينية على الجانب الآخر. أما أنابيب الأشعة السينية منخفضة الجهد الكهربائي نسبيا، فتنتقل الأشعة السينية الناتجة في جانب الهدف نفسه، وتكون عادة عمودية على اتجاه شعاع الإلكترونات المسرعة القادمة من المهبط [10].



الشكل (II-4): رسم تخطيطي يمثل إنطلاق الأشعة السينية المستمرة عند إنحراف الإلكترون المسرع عن مساره [10].

إن التوزيع الطيفي للأشعة X مكون من طيف مستمر (الخط المستمر في طيف الأشعة السينية) وطيف مميز للمادة (الخط المتقطع في طيف الأشعة السينية) كما هو موضح في الشكل (II-5).



الشكل (II-5): طيف الأشعة السينية [12].

الجدول (II-1): الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا في مجال علم البلورات بالأشعة السينية [12].

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

II-5- انعراج الأشعة السينية:

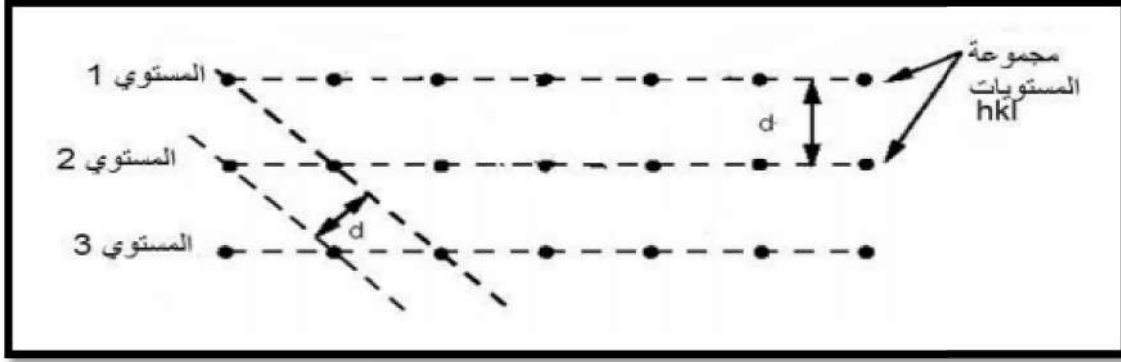
عموما تكون المادة عبارة عن متعددة بلورات مكونة أي تحتوي على عدد كبير من الحبيبات كل منها يسمى بالبلور الأحادي، هو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية d_{hkl} بدلالة قرائن ميلر (hkl)، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [4].

II-5-1- مفهوم الانعراج:

يُعرّف الانعراج على أنه ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وأبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج و هي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية و تكون المسافات مقدارها d و هي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة، مرتين، 3 مرات أو عدد كامل (طبيعي) من الطول الموجي فإن التداخل بناء و يعطي نقطة مضيئة، و إذا كان غير ذلك فالتداخل هدام و يعطي نقطة مظلمة [13].

II-5-2- المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلورة وفق ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم مصطلح الشبكة البلورية (Lattice Crystal)، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، و تتمثل على شكل مستويات متوازية و متباعدة بمسافة متساوية و تسمى بالمستويات الشبكية و الشكل (II-6) يوضح ذلك.



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [4].

وهناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها تسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [4].

II-5-3- قانون براغ:

يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لانعراج الأشعة السينية. كما يمكن الحصول على معلومات إضافية عن التركيب أيضاً، بواسطة انعراج أنواع أخرى من الإشعاعات مثل الأشعة الإلكترونية والأشعة النيوترونية. في جميع الحالات يجب أن تكون الأطوال الموجية للإشعاع المستخدم في المدى من 0.1 إلى 10 أنجستروم لأنه يجب أن تكون أقل مسافة بين الذرات والتي يمكن للإشعاع أن يعطي معلومات عنها تكون مساوية للطول الموجي للإشعاع، وفي الحالة الصلبة يكون متوسط المسافة بين ذرتين متجاورتين في حدود 10^{-10}m (1 أنجستروم). ونظراً لعدم وجود طريقة ملائمة لتركيز الأشعة السينية بواسطة العدسات ولا يمكننا تكبير الصور، لذلك فإننا نحاول النظر مباشرة للذرات ومشاهدتها، هذا بالإضافة إلى تأثيرات تداخل الأشعة السينية عندما تشتت بواسطة الذرات التي تشكل البلورة والتي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار. يمكن تشبيه ذلك بدراسة تركيب محزوز الانعراج الضوئي عن طريق فحص نماذج التداخل الناتج عن سقوط ضوء مرئي على المحزوز. (تتراوح المسافة بين خطوط المحزوز من 0.5 إلى 1 ميكرومتر ويكون الطول الموجي للضوء المرئي في حدود 0.4 - 0.8 ميكرومتر) في المحزوز الضوئي تعمل الخطوط كمراكز تشتت، في حين تقوم الذرات (أو بالأحرى الإلكترونات في البلورة) بتشتيت الإشعاع.

كان العالمان براغ (W. H. Bragg الاب و W. L. Bragg الابن) أول من وضع شروط هندسية يجب أن تتحقق لكي يحدث الانعراج في البلورة. لقد اعتبرا شعاع أحادي اللون (ذو طول موجي وحيد) من الأشعة السينية المتوائمة (لها صدر مشترك) يسقط على البلورة، كما هو موضح في الشكل (II-7) علاوة على ذلك، لقد افترضوا أنه يمكن تمثيل الذرات التي تكون مراكز التشتت الفعلية بمجموعة من المستويات المتوازية يعمل كل من منها كمرآة (تعكس الأشعة السينية). ترتبط المسافة الفاصلة بين هذه المستويات d_{hkl} في النظام المكعبي مثلاً، مع ثابت الشبكة a ، بالعلاقة المعروفة الآتية [14]:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4 - II)$$

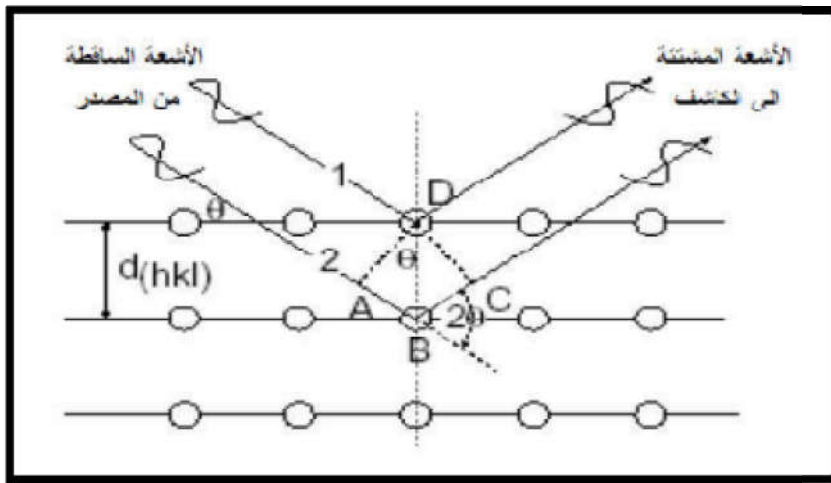
تتداخل الأشعة المشتتة مكونة نماذج يمكن منها استخلاص المعلومات بالنسبة للتداخل البناء للأشعة السينية المشتتة (والتي تظهر على شكل قمة للتشتت) يجب أن تكون الأشعة مشتتة بواسطة مستويات متعاقبة وفي طور واحد (مرة أخرى ، يجب أن تشترك في صدر الموجة) بعد تركها سطح البلورة ، بمعنى يجب أن تكون الأشعة الساقطة والمشتتة في الطور نفسه. كما يتضح في الشكل (7-II) فرق المسار بين الشعاعين 1 و 2 هو $AB+BC$ ، يجب أن يكون عبارة عن مضاعف صحيح للطول الموجي للأشعة الساقطة لكي يحدث التداخل البناء. يمكن التعبير عن هذا الشرط بالعلاقة الآتية :

$$AB+BC = n\lambda \quad (5 - II)$$

$$\sin\theta = AB/d_{hkl} \text{ ، } AB=BC \quad (6 - II)$$

بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على :

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



الشكل (7-II): قانون براغ، بافتراض أن المستويات الذرية تعمل كمستويات عاكسة [14].

تعرف العلاقة السابقة (7 - II) بقانون براغ وتصف الوضع الزاوي للشعاع بدلالة λ و d_{hkl} .

في معظم الحالات نهتم بالرتبة الأولى للتشتت ($n=1$)، وبالتالي يمكن كتابة قانون براغ على الصورة الآتية [14]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (8 - II)$$

نستطيع وضع ($n=1$) لأنه يمكن إعزاء قمة التشتت المقابلة للرتب 2 و 3 و..... إلى التشتت الناتج عن مضاعفات أدلة ميلر، أي من المستويات $(nh nk nl)$ ، بمعنى (من إحدى المستويات المتوازية ذات المسافة الفاصلة d_{hkl}).

II-5-4- قواعد الاختيار لقمم الانعراج في الأنظمة المكعبة:

الغرض من تجربة الانعراج هذه هو الحصول على معلومات كمية عن حجم (ثابت الشبكة a) و شكل (FCC, BCC, SC) خلية الوحدة المميز. تعتمد شدة قمم الانعراج على علاقات الطور بين الإشعاع المشتت بواسطة كل الذرات الموجودة في خلية الوحدة. يحدث في كثير من الأحيان تلاشي (غياب) لإحدى القمم المتوقعة بواسطة قانون براغ، ويرجع ذلك إلى أن قانون براغ لا يعالج (لا يتعامل مع) أماكن الذرات ولكن حجم وشكل خلية الوحدة ككل. على سبيل المثال، نعتبر شدة قمة الانعراج للمستوى (100) في بلورة لها خلية وحدة مكعب متمركز الجسم (BCC). تبين علاقات الطور أن الأشعة السينية المشتتة عند الأوجه العلوية والسفلية لخلية الوحدة (المستويات (100)) تتداخل تداخلا بناء ولكن مع وجود زاوية فرق طور 180° مع الأشعة المشتتة بواسطة الذرة الموجودة عند مركز خلية الوحدة ولهذا تكون الشدة المحصلة صفرا. يسجل الجدول (II-2) القواعد التي تحكم وجود قمة انعراج معينة في الشبكة البرافية المكعبة (FCC, BCC, SC) [15].

الجدول (II-2): قواعد الإختيار لقمم الانعراج في الأنظمة المكعبة [15].

الشبكة البرافية	الانعكاسات الموجودة	الانعكاسات الغائبة
مكعب بسيط	كل القرائن	لاشيئ
مكعب متمركز الجسم	$(h+k+l) = 2n$	$(h+k+l) = 2n+1$
مكعب متمركز الأوجه	القرائن h ، k ، l تكون غير مختلطة (الكل زوجي أو الكل فردي)	القرائن h ، k ، l تكون مختلطة

II-6- طرق تسجيل شكل الانعراج:

توجد طرق كثيرة لتسجيل شكل الانعراج تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [12].

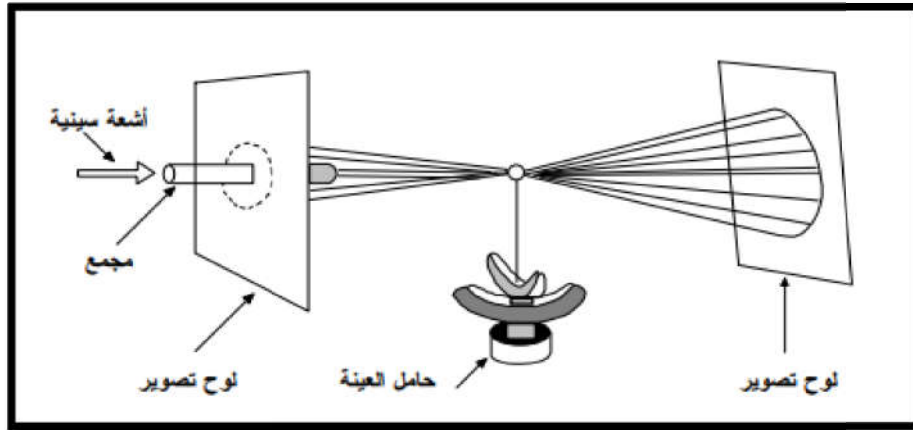
II-6-1- الانعراج من البلورات الأحادية:

إن انعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو الطريقة العملية الرئيسية لتحديد التركيب البلوري والجزئي وهي تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الانعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناول (goniometers) بها عدادت لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات [12].

II-6-1-1- طريقة لاوي Laue method:

تستخدم طريقة لاوي في تحديد تناظر واتجاه البلورات الأحادية المعروفة التركيب (بلورات صغيرة تزيد أبعادها عن 1mm) وذلك بتحليل نموذج انعراج الأشعة السينية الناتج. تبني فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط الأشعة السينية θ ، وتغير الطول الموجي λ ، لتحقيق قانون براغ المعروف. يتم ذلك عن طريق سقوط شعاع أبيض من الأشعة السينية على بلورة أحادية ساكنة (وبالتالي تكون θ ثابتة لجميع مستويات البلورة)، كما هو موضح في الشكل (II-8). يتم تثبيت البلورة بحيث يكون لها توجيه ثابت بالنسبة لحزمة الأشعة الساقطة ويتم وضع لوح تصوير (فيلم) أمام البلورة بشكل عمودي على الأشعة الساقطة ولوح تصوير آخر خلفها. يكون اللوح الأمامي مثقوباً من المنتصف لمرور الأشعة الساقطة.

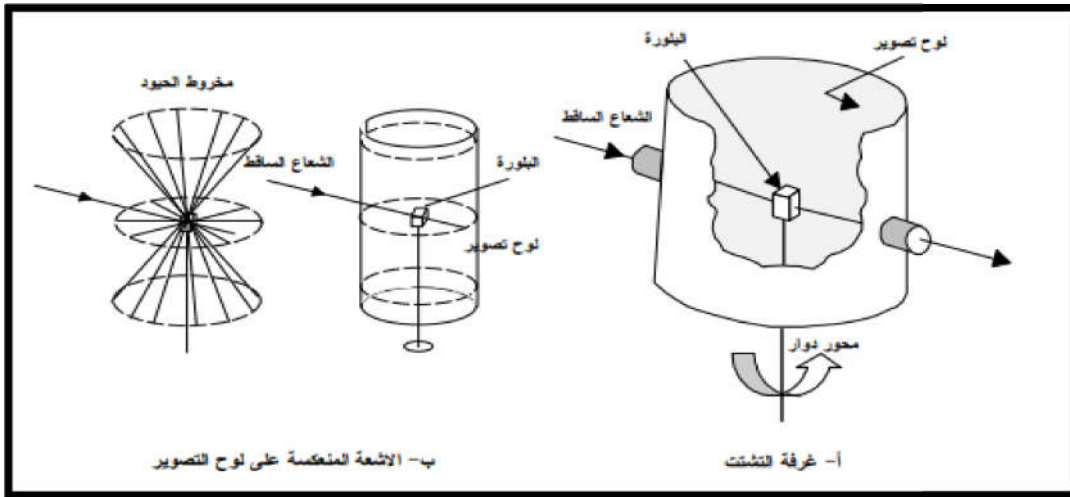
كما نعلم، يتضمن الشعاع الأبيض من الأشعة السينية كل من الطيف الخطي أو المميز والطيف المستمر المتولد بواسطة الأنبوبة (وبذلك فإن البلورة تتعرض لمدى معين متصل من قيم الأطوال الموجية). تقوم كل مجموعة من المستويات المتوازية بعكس (عرج) فوتونات الأشعة السينية ذات طول موجي معين والتي تحقق قانون براغ لزاوية سقوط ثابتة [15].



الشكل (II-8): الترتيب التجريبي لانعراج الأشعة السينية طبقاً لطريقة لاوي [15].

II-6-1-2- طريقة البلورة الدوارة Rotating crystal method:

تستخدم في هذه الطريقة بلورة صغيرة (أبعادها في حدود 1mm) أحادية على محور رأسي عمودي على حزمة أشعة سينية أحادية اللون (λ) ويدور حول نفسه بسرعة زاوية ω . توضع البلورة بحيث يكون احد محاورها (وليكن a) موازياً لمحور الدوران. يثبت على السطح الداخلي لغرفة التشتت الاسطوانية لوح تصوير ليستقبل الأشعة المشتتة، كما هو مبين في الشكل (II-9)(أ). عند سقوط الأشعة السينية على البلورة تنعكس من المستويات المتوازية مكونة مخاريط انعراج أعلى وأسفل خط الاستواء، كما هو مبين في الشكل (II-9)(ب) [15].

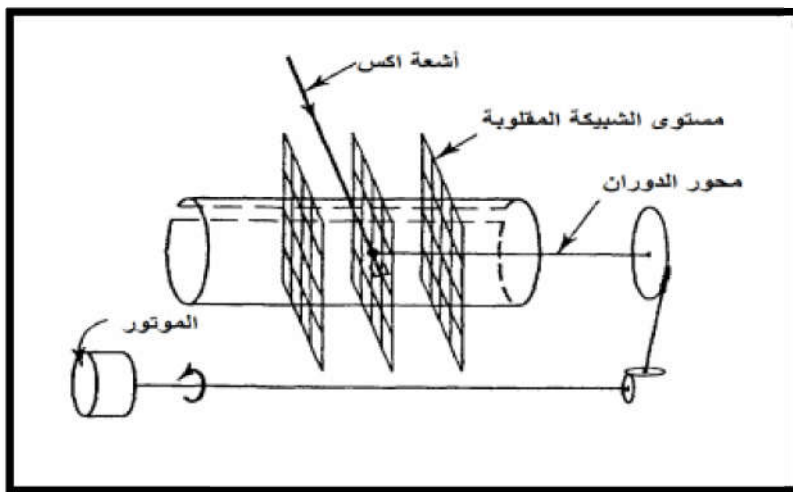


الشكل (9-II): رسم تخطيطي لتجربة البلورة الدوارة، (أ) غرفة التشتت و (ب) الأشعة المنعرجة على لوح التصوير [15].

3-1-6-II- طريقة الأفلام المتحركة:

طريقة الفيلم المتحرك الموضحة في الشكل (10-II) تعود إلى فايزنبرغ و هي تختلف عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط، حيث تستخدم حواجز أسطوانية توضع بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة إلا التي تقع على سطح مخروط واحد و هي التي تكون خطأ واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل أسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

يتم تجميع الانعكاسات على الفيلم أثناء دوران البلورة بزواوية 180° و تحريك حامل الفيلم بحيث تكون حركة البلورة و الفيلم متقاربة و متزامنة، و على هذا فإن جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد أي المكونة لخط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله [12].



الشكل (10-II): تركيب تجريبي يُوضح كاميرا فايزنبرغ [12].

II-6-2- الانعراج من متعددات البلورات (المساحيق):

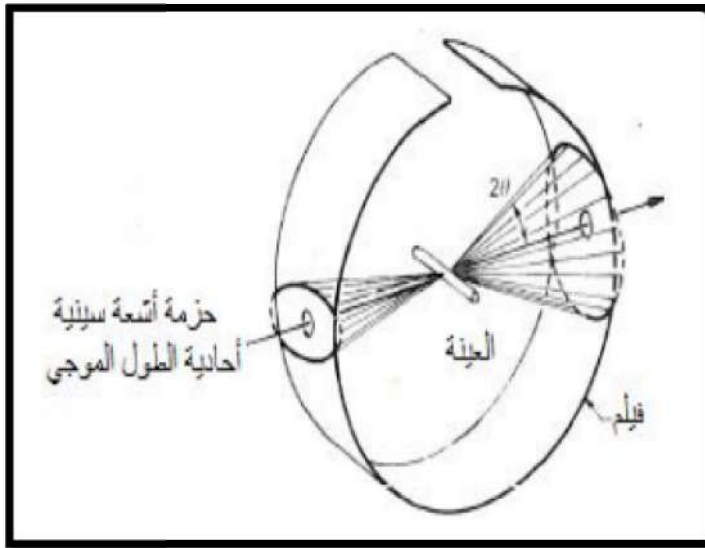
بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية و إن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكوّن حبيبات المسحوق و نتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن حتى نكون منها عينة لتصوير الانعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج الأولى تعرف بطريقة ديبياي- شيرر أما الثانية مطياف الانعراج من المساحيق لكن المبدأ واحد في كلاهما [16].

II-6-2-1- تعريف المسحوق:

يُعرّف في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، هذه البلورات الصغيرة جدًا في الحجم تكوّن حبيبات المسحوق التي تعرف بـ (Grain) و تكون موزعة بشكل عشوائي، و بالتالي فهي تحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [12].

II-6-2-2- طريقة ديبياي- شيرر Debye-Scherrer method:

في الكاميرا الخاصة بديبياي - شيرر يستخدم شريط يلتف حول أسطوانة قصيرة حيث توضع العينة على محور الكاميرا والشعاع الساقط يوجه عموديا على محورها، وكل مخروط لأشعة منعكسة يقطع شريحة الفيلم في خطوط وعند بسط الشريحة يكون شكل الانعراج كما هو موضح في الشكل (II-11) [12].

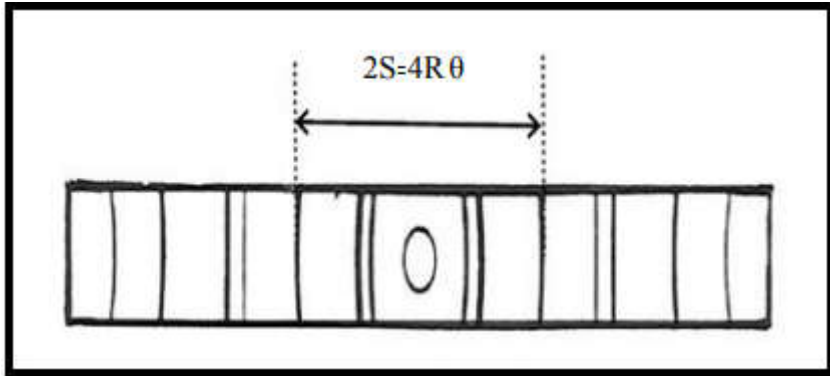


الشكل (II-11): رسم توضيحي لطريقة ديبياي - شيرر [17].

ويتكون كل خط على الفيلم من عدد كبير من النقط الصغيرة كل نقطة صادرة من بلورة منفردة ولكن النقط تقع متقربة من بعضها البعض حتى أنها تبدو كخط متصل. و من قياس موقع أي خط على الفيلم يمكن تعيين قيمة θ و بمعرفة قيمة طول موجة الأشعة λ يمكن حساب المسافة البينية لهذه المستويات التي صنعت هذا الخط الشكل (II-12) [12].

فإذا كان R هو نصف قطر الفيلم، $2S$ هي المسافة بين خطين متماثلين على الفيلم فإن:

$$2\theta = S / R \quad (9 - II)$$



الشكل (12-II): الحلقات المتحصل عليها بعد الانعراج في طريقة ديبي-شيرر [18].

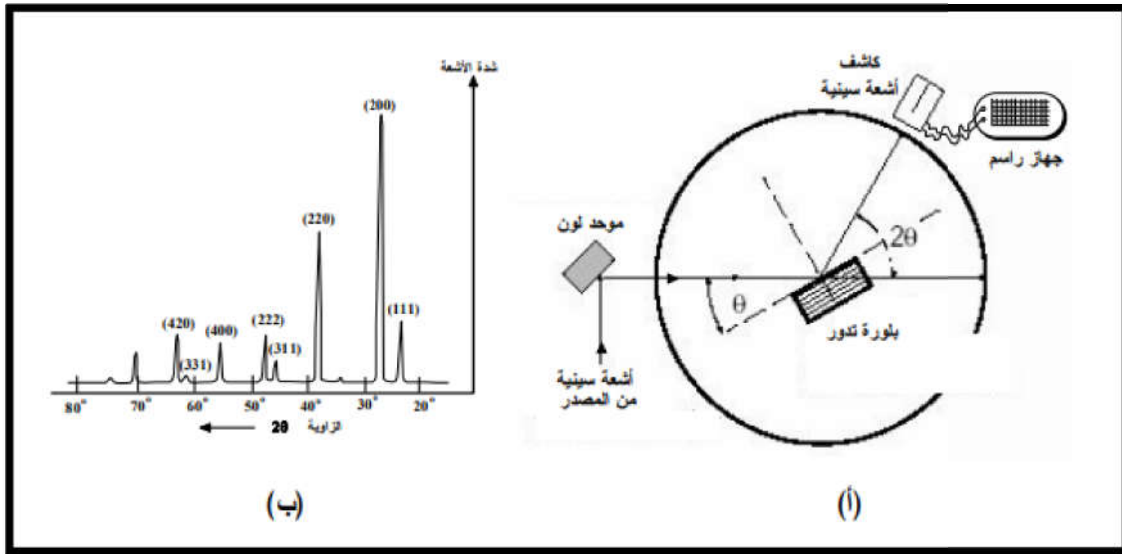
3-2-6-II- طريقة مطياف الانعراج Diffraction method

تعتبر طريقة مطياف الانعراج طريقة حديثة ومتطورة حيث يتم تسجيل طيف الانعراج بواسطة عدادات الكترونية وجهاز راسم بدلا من ألواح التصوير. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ استخدام طول موجي λ ، ثابت وتغيير زاوية سقوط الأشعة θ ، وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي في هذه الطريقة هو إمكانية توفير أشعة سينية أحادية اللون ذات طول موجي معلوم. يمكن الحصول على أشعة سينية أحادية اللون بطريقة ملائمة باستخدام بلورة تعمل كمرشح. مرة أخرى، يتم الحصول على فعل الترشيح بوضع البلورة في مسار الأشعة السينية البيضاء (التي تحتوي على العديد من الأطوال الموجية) المنبعثة من أنبوبة التوليد بزاوية سقوط معينة تسمح بتحقيق قانون براغ عند أكبر شدة إشعاع (Ka) منبعثة من البلورة. يستخدم شرط طول موجي ثابت وزاوية متغيرة في أكثر من تقنية منها دوران العينة باستخدام مطياف الانعراج وطريقة المسحوق.

يبين الشكل (13-II) (أ) الترتيب المعملّي لطريقة مطياف الانعراج. توضع العينة (على شكل بلورة أو مسحوق معبأ) في مركز منضدة دوارة ويجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد والعينة وبين الكاشف والعينة متساويتان.

يتم تعريض العينة لشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من الموحد. يتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة وذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط وتركيز الأشعة الساقطة على الكاشف [15].

يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة - زاوية براغ). تمثل كل قمة تشتت انعكاس برافي وتمثل المساحة تحت كل قمة شدة التشتت المتكاملة. يبين الشكل (13-II) (ب) طيف التشتت لبلورة بروميد البوتاسيوم.



الشكل (13-II): (أ) مخطط توضيحي لمطياف انعراج الأشعة السينية، (ب) طيف تشتت بلورة بروميد البوتاسيوم [15].

عند استخدام عينة على شكل كبسولة من مسحوق المادة، فإن شدة التشتت المتكاملة تعتمد على العديد من العوامل مثل التشتت الذري ودرجة الحرارة و نوع البناء وحدوث الاستقطاب وغيرها.

3-6-II-3- كاشفات الأشعة السينية:

1-3-6-II-1- الشاشة الفلورية:

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين المجردة إلا أنه يمكن جعلها ترى بالعين المجردة وذلك بفضل "ظاهرة الفلورية"، فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك فإن هذه الأخيرة تصدر ضوءاً مرئياً، وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من شاشة رسبت عليها تلك المادة أكثر سطوعاً. ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عملية ضبط الأجهزة [12]

2-3-6-II-2- الأغشية الفوتوغرافية:

لقد استمر استخدام الأغشية (الأفلام) الفوتوغرافية للعديد من السنين كأداة لتحديد مواقع و شدة الخطوط في أنماط الانعراج و إن اتجه العمل في التقنيات الأحداث إلى نبذ هذه الطريقة.

وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة، فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة Ag^+ إلى ذرة فضة متعادلة فتتكون صورة دائمة لنمط الانعراج في المستحلب [12].

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى أهم الطرق والتقنيات المستعملة في البلورات وهي طريقة انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية و الأكثر شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها أحادية البلورة و متعدّدات البلورات (المساحيق)، حيث تطرقنا بداية بطبيعتها، خصائصها، أنواعها وطريقة إنتاجها، وصولاً إلى مبدأ انعراجها على قانون براغ، فتعرضنا إلى مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية للانعراج، وفي الأخير تطرقنا إلى بعض كاشفات الأشعة السينية.

سنقوم في الفصل الموالي باستخدام برنامج " Rex- Powder diffraction " على مخططات الانعراج المتحصل عليها من العينات لمركبات البراونمليريت من أجل تحديد البنية البلورية لهاته المركبات ومن ثم دراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لها.

قائمة المراجع

- [1] سماحي إيمان، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2014).
- [2] C Stewart Bushing. "Radio logic Science for Technologist" Mosby (1975).
- [3] أ.د.محمود نصر الدين، "الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها"، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، (2008).
- [4] س.بضيف، "دراسة التركيب الجزيئي لرملة كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الإمتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2012).
- [5] عبد الرحمن ادم احمد عامر، "خواص الافلام الاشعاعية المستخدمة في التشخيص الطبي وتوكيد الجوده لبعض اجهزة الاشعة السينية"، رسالة ماجستير، كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد، (2005).
- [6] د. محمد فاروق أحمد ود. أحمد محمد السريع، "أسس الفيزياء أألشعاعية " السعودية، جامعة الملك سعود، (1989).
- [7] د.موسى السيد عباس، "إستجابة مقاييس الجرع الضوئية لإشعة بيتا والإشعة السينية وأشعة كاما ذات الطاقة الواطنة"، مؤسسة الطاقة الذرية – العراق، (1972).
- [8] Biology and Bushong.SC." Radio logic Science for Technologist Physics instrumentation "6Th ed. st Louis Mosby (1997).
- [9] م.خضير، "دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للأنيونات O^{2-} في المركب $Ca_{0.7} Sr_{0.3} FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2018).
- [10] د.صالح محمد متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، الرياض، (2015).
- [11] ط. عذاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر و التوزيع، القاهرة مصر، (2008).
- [12] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2005).
- [13] M. Katih, "Condition de diffraction des rayon X par cristal", Tétouan, (2009).
- [14] م.أولاد سالم، م.غريانة، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينات من رمل منطقة حاسي ميلود بورقلة"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).
- [15] يسري مصطفى، الباب الخامس، "حيود الأشعة السينية في البلورات"
- [16] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95} Sr_{0.05} FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2015).

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

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

الجزء العطي

الفصل الثالث

الدراسة البنيوية- الإيكولوجية
لمركبات البراونمليريت

III-1- مقدمة:

لتحليل وتوصيف بنية المادة كان لابد من استخدام تقنيات وطرق تحليل عديدة للوصول إلى نتائج توضح خصائص المادة وتركيبها ونوع أطوارها. هناك عدة تقنيات اخترنا منها انعراج الأشعة السينية لأنها طريقة مرنة وغير متلفة للمادة، وسبب اختيارنا لها يتمثل في سهولة التحكم فيها وإمكانية توفرها ودقة المعلومات التي تتيحها، وهي واحدة من طرق التحليل الحديثة حيث تتطلب فقط ادخال البيانات الأساسية من خلال جهاز الحاسوب وتعطي مجموعة من النتائج والمعلومات التوضيحية في أشكال بيانية وهياكل للبنية التركيبية للمادة في أقل وقت ممكن وذلك بغرض تسهيل الدراسة [1].

إن الهدف من هذه الدراسة هو دراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لمركبات البراونمليريت ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$))، حيث تم في البداية تحضير العينات على شكل مسحوق بثلاثة طرق مختلفة وهي: طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول-هلام بالنترات، طريقة محلول-هلام بالأكاسيد، ثم دراستها بواسطة تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق، ثم معالجة البيانات المتحصل عليها من أجل تحديد البنية البلورية لهذه المركبات، ومن ثم التعرّيج على دراسة ظاهرة إمتصاص غاز CO_2 وذلك بإختيار أفضل المركبات المحضرة.

III-2- تحضير العينات:

في هذا الدراسة قمنا بتحضير عدة عينات من مركبات البراونمليريت المراد دراستها بثلاثة طرق:

1- طريقة المحلول الصلب (Solid solution)؛

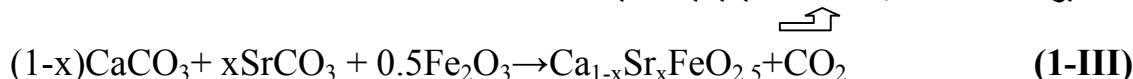
2- طريقة محلول-هلام بالنترات (Sol-Gel with nitrates)؛

3- طريقة محلول-هلام بالأكاسيد (Sol-Gel with oxides).

III-2-1- طريقة المحلول الصلب (Solid Solution):

من أجل تحضير عينات للمركبات ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$)) على شكل مسحوق ، قمنا بوزن كتل متكافئة من الأكاسيد التالية : $\text{SrCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaCO}_3$ ، طحنها في هاون ووضعها في الفرن تحت درجة حرارة 1000°C لمدة 12 ساعة لكي تتم الكلسنة، ثم يطحن المسحوق من جديد ويوضع في آلة للتقريص (Pelletizing) قطرها 13mm لمدة 10 دقائق كما يوضح الشكل (III-1)، ثم توضع هذه الأقراص في الفرن تحت درجة حرارة 1200°C لمدة 24 ساعة، وأخيرا يتم طحن العينة ثم دراستها بواسطة الأشعة السينية، حيث تكرر هذه العملية عدة مرات.

يوصف التفاعل بالمعادلة الكيميائية التالية:





b- عملية طحن الأكاسيد في هاون



a- عملية وزن الأكاسيد



d- شكل العينة بعد استخراجها من الفرن



c- وضع العينة في الفرن



f- شكل العينة النهائي



e- عملية تقريص العينة

الشكل (I-III): خطوات تحضير عينات المركبات $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) بطريقة المحلول الصلب.

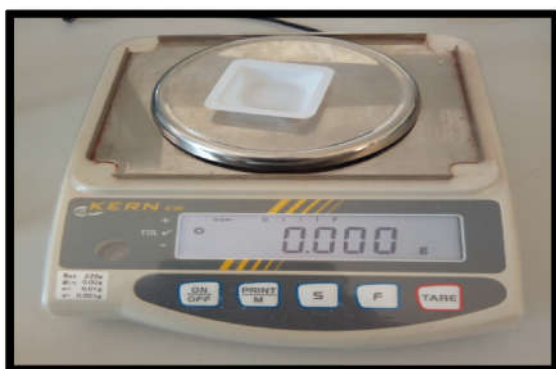
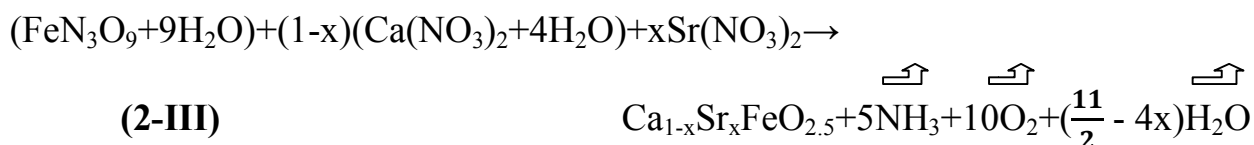
III-2-2- طريقة محلول-هلام بالنترات (Sol-Gel with nitrates):

في هذه الطريقة نستعمل كميات متكافئة من النترات التالية: $(\text{FeN}_3\text{O}_9+9\text{H}_2\text{O})$ ، $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ و $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+4\text{H}_2\text{O})$. يتم وضع هذه المقادير في بيشر مع محلول حمض النتريك HNO_3 المركز (63%)، ثم يتم خلط المحلول باستعمال جهاز الخلط المغناطيسي تحت درجة حرارة 70°C لمدة 20 ساعة.

نضيف إلى المزيج كمية مكافئة من الأسيديتريك، كما نضيف له كذلك بواسطة سحاحة محلول من الإيثيلين جليكول لتبدأ عملية المعايرة، ويترك المزيج إلى أن يتشكل الهلام.

بعد تشكل الهلام نضعه في درجة حرارة 300°C إلى غاية الاحتراق التام حيث يتم تجفيف العينة وطحنها في هاون حتى تصبح على شكل مسحوق، يتم وضع المسحوق في الفرن تحت درجة حرارة 800°C لمدة 12 ساعة وذلك من أجل كلستته، ثم يطحن المسحوق من جديد بعد إستخراجه من الفرن ويوضع في آلة للتقريص (Pelletizing) قطرها 13mm لمدة 10 دقائق كما يوضح الشكل (2-III)، ثم توضع هذه الأقراص في الفرن تحت درجة حرارة 800°C لمدة 12 ساعة، وأخيرا يتم طحن العينة ثم تعريضها للأشعة السينية، حيث تكرر هذه العملية عدة مرات.

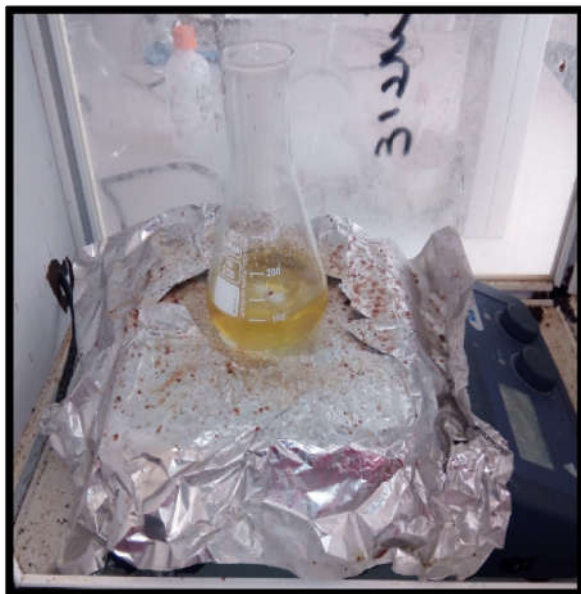
ويوصف التفاعل وفق المعادلة الكيميائية التالية:



2-عملية وزن النترات



1- النترات المستعملة



4- إذابتها وإضافة لها كل من (A-C) و(E-G)



3- وضع الخليط في بيشر مع محلول حمض النتريك



6- طحن العينة في هاون على شكل مسحوق



5- شكل العينة بعد عملية التجفيف



8- شكل العينة بعد استخراجها من الفرن



7- وضع العينة في الفرن



9- عملية تقريص العينة

الشكل (III-2) : خطوات تحضير العينة لأحد المركبات المدروسة بطريقة محلول- هلام بالنترات.

III-2-3- طريقة محلول-هلام بالأكاسيد (Sol-Gel with oxides):

في هذه الطريقة نستعمل كميات متكافئة من الأكاسيد التالية: $SrCO_3, Fe_2O_3, CaCO_3$.

يتم وضع هذه المقادير في بيشر مع محلول حمض النتريك HNO_3 المركز (63%)، ثم يتم خلط المحلول باستعمال جهاز الخلط المغناطيسي تحت درجة حرارة $70^\circ C$ لمدة 20 ساعة.

نضيف إلى المزيج كمية مكافئة من الأسيدي سيتريك، كما نضيف له كذلك بواسطة سحاحة محلول من الإيثيلين جليكول، لتبدأ عملية المعايرة، ويترك المزيج إلى أن يتشكل الهلام.

بعد تشكل الهلام نضعه في درجة حرارة $300^\circ C$ إلى غاية الاحتراق التام حيث يتم تجفيف العينة وطحنها في هاون حتى تصبح على شكل مسحوق، يتم وضع المسحوق في الفرن تحت درجة حرارة $800^\circ C$ لمدة 12 ساعة وذلك من أجل كلستته، ثم يطحن المسحوق من جديد بعد إستخراجه من الفرن ويوضع في آلة للتقريص (Pelletizing) قطرها 13mm لمدة 10 دقائق، ثم توضع هذه الأقراص في الفرن تحت درجة حرارة $800^\circ C$ لمدة 12 ساعة، وأخيرا يتم طحن العينة وتعرضها للأشعة السينية، حيث تكرر هذه العملية عدة مرات.

III-3- دراسة عينات المركبات ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$))

بواسطة انعراج الأشعة السينية:

III-3-1- وضع العينات في جهاز الانعراج الآلي:

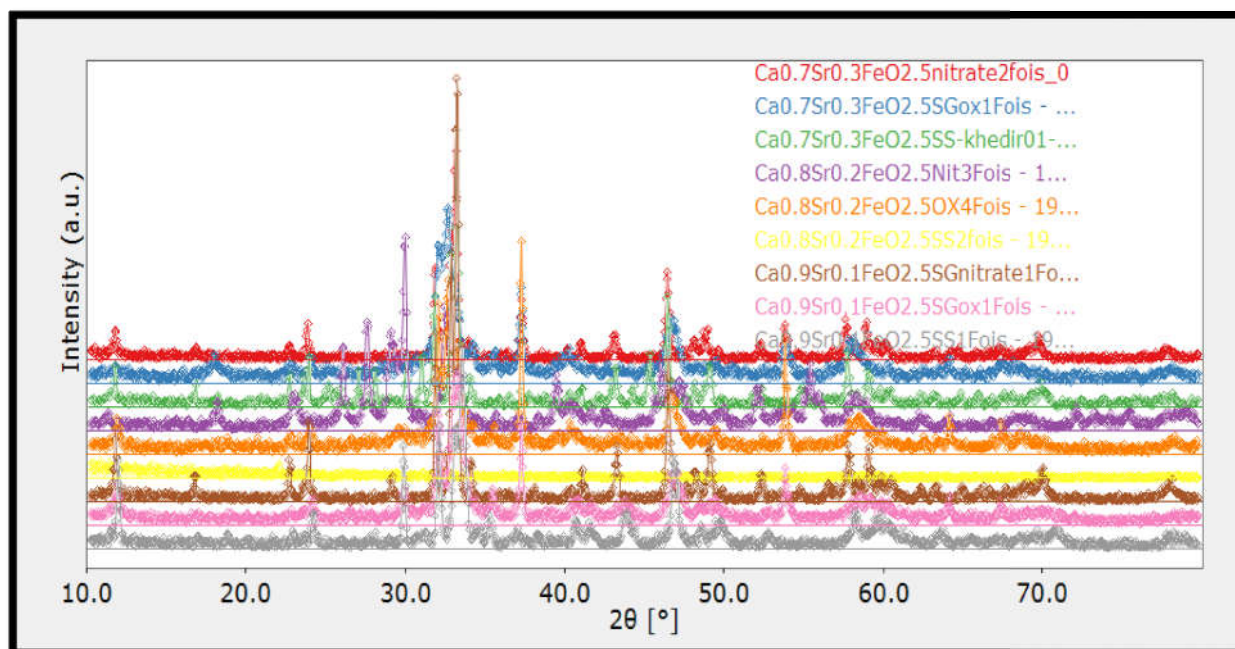
من أجل الحصول على مخطط الانعراج التجريبي للمركبات المدروسة، نقوم بوضع كمية من العينات للمركبات ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$))، والمحضر مسبقا بثلاثة طرق (طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول-هلام بالنترات وطريقة محلول-هلام بالأكاسيد) كل على حدى في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop ذو تركيبة $2\theta - \theta$ كما يوضح الشكل (III-3) حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس K_{α} أحادية الطول الموجي (أحادية اللون) $\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54251 \text{ \AA}$ على العينات، ثم تسجل النتائج في مخططات انعراج (Diffractograms) على شكل ملفات إلكترونية.



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

III-3-2- مخططات إنعراج الأشعة السينية:

عند تعريض العينات المحضرة بثلاثة طرق (المحلول الصلب، محلول-هلام بالنترات ومحلول-هلام بالأكاسيد) للأشعة السينية نتحصل على مخططات انعراج، بحيث تكون هذه المخططات على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة (I) بدلالة الزاوية (2θ) كما هو موضح في الشكل (III-4).

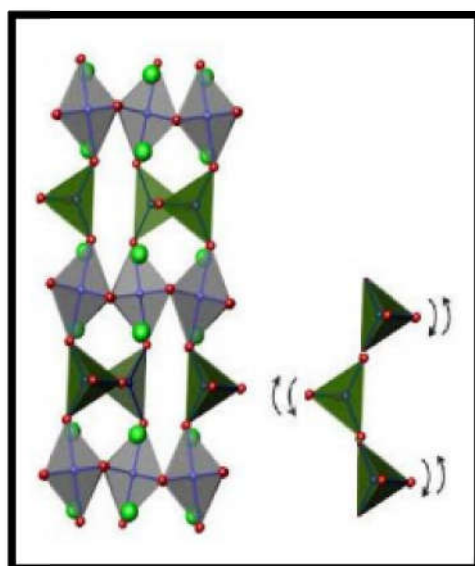


الشكل (III-4): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقتي محلول-هلام بالنترات والأكاسيد عند درجة حرارة 800°C، وطريقة المحلول الصلب عند درجة حرارة 1200°C.

III-3-3- معالجة البيانات :

إن البنية البلورية لمركبي البراونمليريت $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ و $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{2.5}$ المنتميان لمركبات أحادية الطور، اللذان يشكلان في الأساس تكوين المركبات ذات الصيغة العامة التالية: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ المعروفة، ففي حين أن المركب الأول يمكن أن يتبلور في الزمرة الفضائية Imma أو Ibm2 حسب عدة دراسات، فإن المركب الثاني يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma [2]، وهذا ما يحتمل أن المركبات $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) يمكن أن تتبلور في إحدى هذه الزمر الثلاثة.

ونذكر هنا أن الزمرة الفضائية Imma تتميز بوصفها لحالة عدم الترتيب الديناميكي، وهذا يتجلى في النوع الستاتيكي الذي يتمثل في إختلاف تموضع خلية الوحدة البنائية التي تحوي ذرات Ca أو Sr التي تتوزع داخل الشبكة البلورية، بالإضافة إلى عدم الترتيب الديناميكي الذي يصف ذبذبة رباعيات الأسطح في بنية البراونمليريت من خلال حركة ذرة رأس رباعي الأسطح الحر في مكانين مختلفين أو أكثر، كما يوضح الشكل (III-5) [3].



الشكل (III-5): وصف حالة عدم الترتيب الديناميكي في الزمرة Imma لبنية البراونمليريت [4].

وبهدف الحصول على ثوابت الشبكة لمركبات البراونمليريت والأطوار المشكلة لها سيتم الاعتماد على طريقة التحسين ل Rietveld باستخدام البرنامج "Rex Powder diffraction".

III-3-4-تحسين نتائج الانعراج بطريقة Rietveld:

هي احدى الطرق التي يمكن استعمالها لاستخلاص المعلومات وتحديد وسائط خلية الوحدة من مواقع القمم وهي تساعد في تفسير نموذج طيف انعراج الاشعة السينية (Diffractogram) وذلك من خلال استعمال برمجيات معدة خصيصا لذلك الغرض، ومنها التحسين المعتمد على تحليلات ريتفيلد (Rietveld Analysis) التي تستطيع ان تطور التركيب البلوري المفترض لكونها تعمل على تحسين الوسائط التركيبية، ومن خلال المعاينة البصرية للتوافق بين طيف الانعراج التجريبي والنظري يمكن معرفة مدى نجاح عملية التحسين كما انها تساعد في تخصيص وسائط جديدة للتحسين تقود الى توافق جيد يعمل على تطوير النموذج المفترض (النظري) [5]. و لكي يحدث التوافق بين المنحنيين يجب أن يتقارب معامل التوافق (GoF) من الواحد، و يعطي بالعلاقة التالية:

$$\text{GoF} = R_{wp} / R_{exp} \quad (3\text{-III})$$

حيث :

R_{wp} : عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون (Weighted Profile Reliability) الذي يعطى بالعلاقة الاتية [5]:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2 w_i^2}{\sum_i (y_{oi})^2} \quad (4\text{-III})$$

y_{oi} ، y_{ci} : الشدة الملاحظة والمحسوبة على التوالي.

w_i : عامل التوزين Weighing لنقطة i

R_{exp} : عامل الموثوقية المتوقع (Expected Reliability Factor) اذا كانت الشدة الخلفية عالية فإن قيمة (R_{wp}) تصبح كبيرة تلقائيا وللحصول على قيمة مثالية فإن (R_{wp}) يجب ان تقترب من عامل الموثوقية المتوقع الذي يعبر عنه بالعلاقة الاتية [5]:

$$R_{exp}=[(N-P)/ \sum_i w_i (y_{oi})^2]^{1/2} \quad (5-III)$$

N : عدد النقاط في طيف انعراج المسحوق الملاحظ .

P : عدد الوسائط المحسنة.

في هذه الدراسة إعتمدنا على الفرضية البنيوية التي تؤكد تبلور المركب $CaFeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma، حيث اعتمدنا على المعطيات الموجودة في الجدول (1-III) كنقطة انطلاق لعملية التحسين للمركبين $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ ، $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$. على إعتبار أن مخطبيهما يحتويان على الانعكاسات $h+k+l=2n+1$ المميزة لشبكة برافي من نوع P.

الجدول(1-III) : قيم الوسائط النظرية الخاصة بالزمرة Pnma [6].

	a= 5.4253 A	b= 14.7687 A	c= 5.5930 A
الذرة	x	y	z
Ca(Sr)	0.4817	0.108	0.0231
Fe1	0	0.0	0.0
Fe2	- 0.0541	0.25	- 0.0659
O1	0.2623	-0.0154	0.2377
O2	0.0224	0.1406	0.0715
O3	0.5981	0.25	-0.1243

كما إعتمدنا على الفرضية البنيوية التي تؤكد تبلور المركب $SrFeO_{2.5}$ في الزمرة Ibm2، حيث إعتمدنا على المعطيات الموجودة في الجدول (2-III) كنقطة انطلاق لعملية التحسين للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$. بالنظر إلى أن مخطط الانعراج لا يحتوي على الانعكاسات $h+k+l=2n+1$ ، وبالتالي إنتمائه لشبكة برافي من نوع I.

الجدول(III-2) : قيم الوسائط النظرية الخاصة بالزمرة Ibm2 [2].

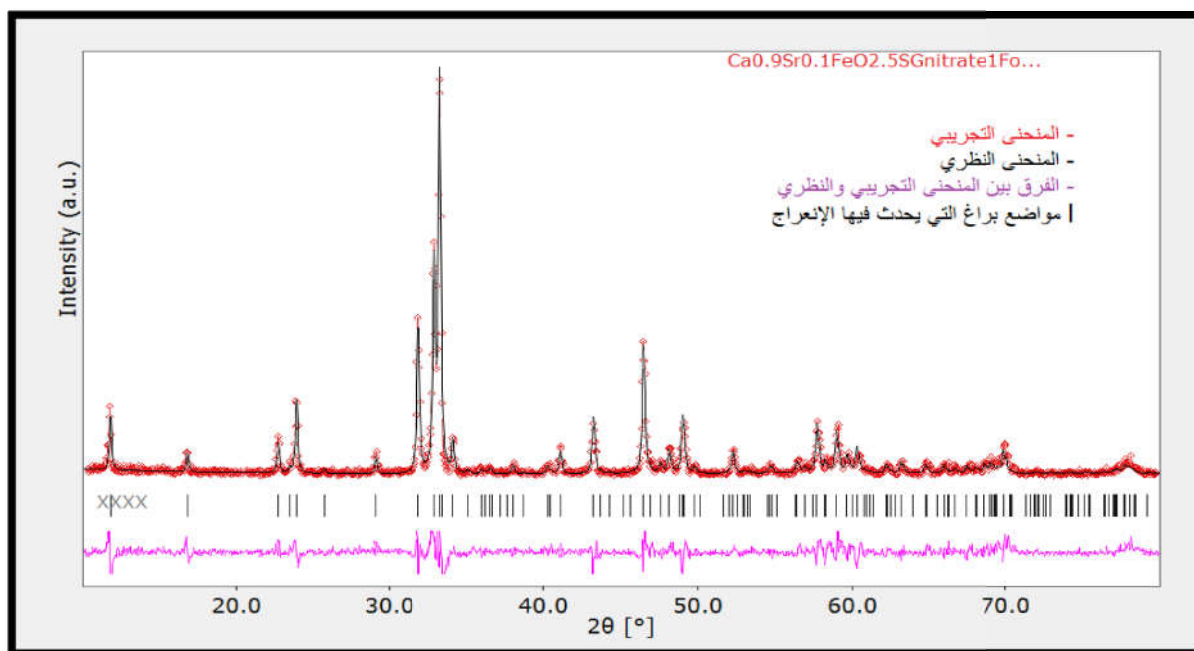
	a= 5.42668Å	b= 14.80042Å	c= 5.60337 Å
الذرة	x	y	z
Ca(Sr)	0.511319	0.111977	0.016087
Fe1	0	0.0	0.0
Fe2	1.010729	0.25	0.934756
O1	0.237624	0.992265	0.252119
O2	0.028472	0.1469	0.059814
O3	0.619761	0.25	0.865821

III-3-5- عملية التحسين للمركبات $(x=0.1,0.2,0.3)$ $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$:

لقد إعتدنا في عملية التحسين على مخططات الانعراج للمركبات $(x=0.1,0.2,0.3)$ $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ التي أعطت لنا أفضل النتائج ألا وهي العينات المحضرة بـ طريقة محلول- هلام بالنترات بالنسبة للمركبين $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ ، $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$. وطريقة المحلول الصلب بالنسبة للمركب $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ ، والتي من خلالها تحصلنا على التطابق الأفضل بين المنحنى النظري والمنحنى التجريبي وهو الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين، وسنقوم فيما يلي بتفصيل النتائج التي تحصلنا عليها في كل حالة.

III-3-5-1- مركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

إن الشكل التالي يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين.



الشكل (6-III): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند 800°C .

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pcmn (وهي إحدى الزمر غير الإصطلاحية للزمرة Pnma) للمركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ الموضح في الشكل (6-III) أن هناك تطابق تام بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري، وتم رصد النتائج في الجدولين (3-III) و (4-III).

الجدول (3-III) : عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة Pcmn .

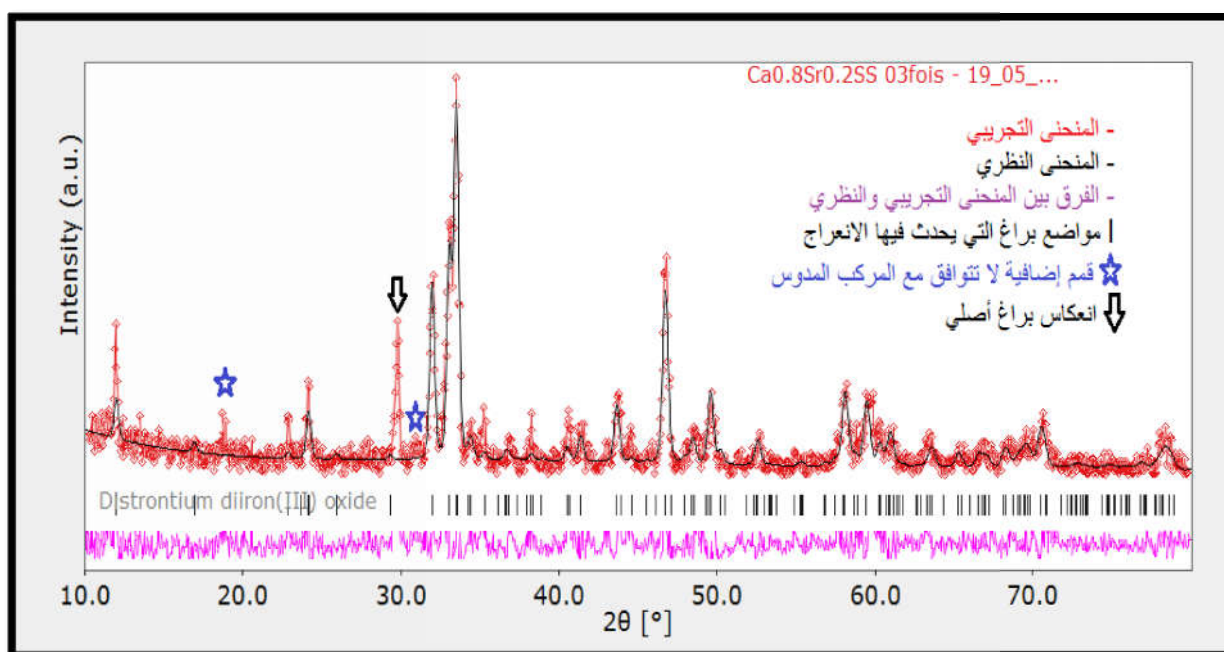
R_{wP} (%)	33.3951
R_p (%)	22.0123
R_{exp} (%)	22.9883
GoF	1.4527
a (Å)	5.6034
b (Å)	14.8392
c (Å)	5.4346

الجدول (4-III): مواقع الذرات في المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pcmn.

الذرة	x	y	z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Ca(Sr)	0.0209	0.1085	0.4865	0.9(0.1)	0.0422
Fe1(Fe^{+3})	0	0	0	1.0	0.0385
Fe2(Fe^{+3})	-0.0666	0.25	-0.0357	1.0	0.0549
O1(O^{-2})	0.2473	-0.0095	0.2838	1.0	0.0479
O2(O^{-2})	0.0684	0.1442	0.0176	1.0	0.0093
O3(O^{-2})	-0.1251	0.25	0.5815	1.0	0.0137

III-3-5-2- مركب $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.5}$

إن الشكل التالي يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين.



الشكل (7-III): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة المحلول الصلب عند 1200°C .

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pcmn للمركب $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.5}$ الموضح في الشكل (7-III) أنه يوجد توافق كبير بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري، وتم رصد النتائج في الجدولين (5-III) و (6-III).

إن البحث في قاعدة البيانات PDF-2 باستعمال البرنامج Jade 6.0 [7] أفضى إلى أن قمم الانعراج الإضافية تعود إلى الطور Fe_3O_4 (رقم الوثيقة 1136 - 26)، وهذا المركب يتكون انطلاقاً من المركب

Fe_2O_3 و هو أحد المركبات الابتدائية الذي غير من صيغته نحو Fe_3O_4 بفعل تغيير جزء من ذرات الحديد Fe لعددها التكافؤي من +3 الى +2 (أنظر الشكل (7-III)).

الجدول(5-III): عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pcmn.

R_{WP} (%)	42.7272
R_p (%)	29.2238
R_{exp} (%)	30.9985
GoF	1.3783
a (Å)	5.5824
b (Å)	14.6907
c (Å)	5.4058

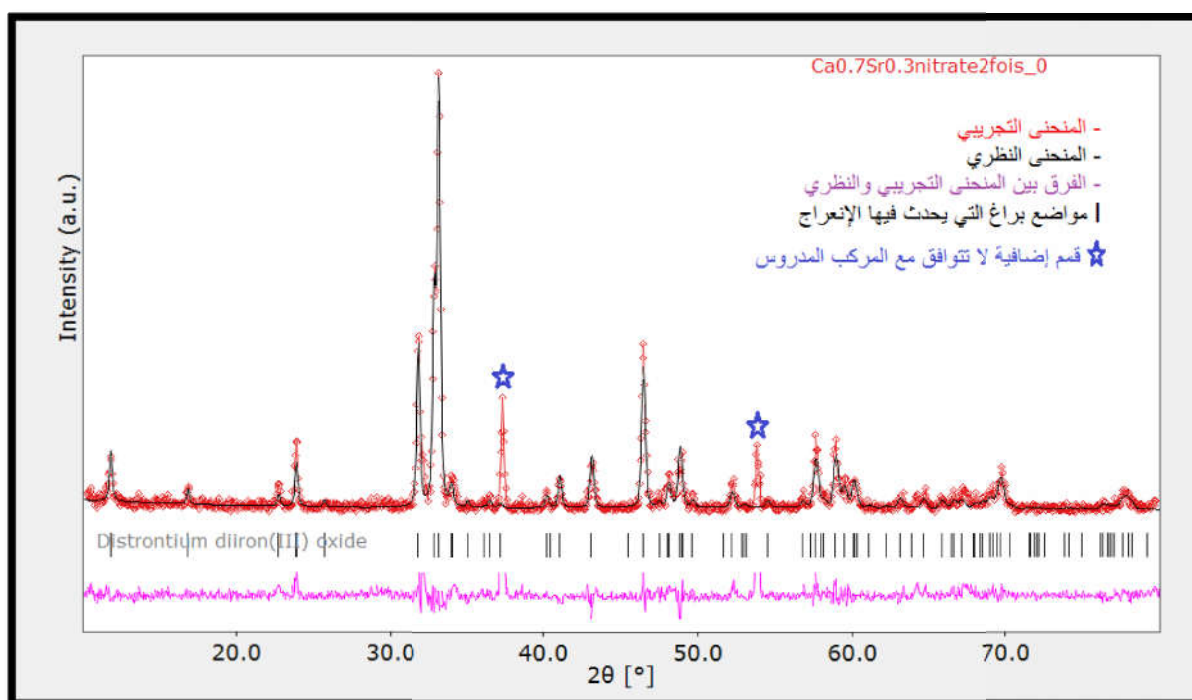
الجدول (6-III): مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pcmn.

الذرة	x	y	z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Ca(Sr)	0.0218	0.1087	0.4939	0.8(0.2)	0.05
Fe1(Fe^{+3})	0.0	0.0	0.0	1.0	0.05
Fe2(Fe^{+3})	0.9367	0.25	0.9756	1.0	0.05
O1(O^{-2})	0.2833	0.9947	0.1997	1.0	0.0261
O2(O^{-2})	0.0553	0.1442	0.0175	1.0	0.05
O3(O^{-2})	0.8722	0.25	0.50633	1.0	0.05

ولكن الذي أثار إنتباهنا هنا هو أن قيم ثوابت الشبكة والتي يجب أن تكون أكبر من قيم ثوابت الشبكة للمركب $CaFeO_{2.5}$ ولكنها في الواقع أصغر مما يستدعي القيام بتحليل EDX من أجل الكشف على نسب تواجد كل نوع من الذرات Ca، Sr، Fe، O، في العينة المدروسة، وهو ما سيكون محور عمل قادم.

III-3-5-3- المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$:

إن الشكل التالي يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ المتحصل عليه في نهاية عملية التحسين.



الشكل (8-III): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند 800°C .

نلاحظ من خلال المخطط المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة $Ibm2$ للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ الموضح في الشكل (8-III) أنه يوجد تطابق كبير بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري بالرغم من وجود قمتين إضافيتين لا تنتميان للمركب المدروس، وتم رصد النتائج في الجدولين (7-III) و (8-III).

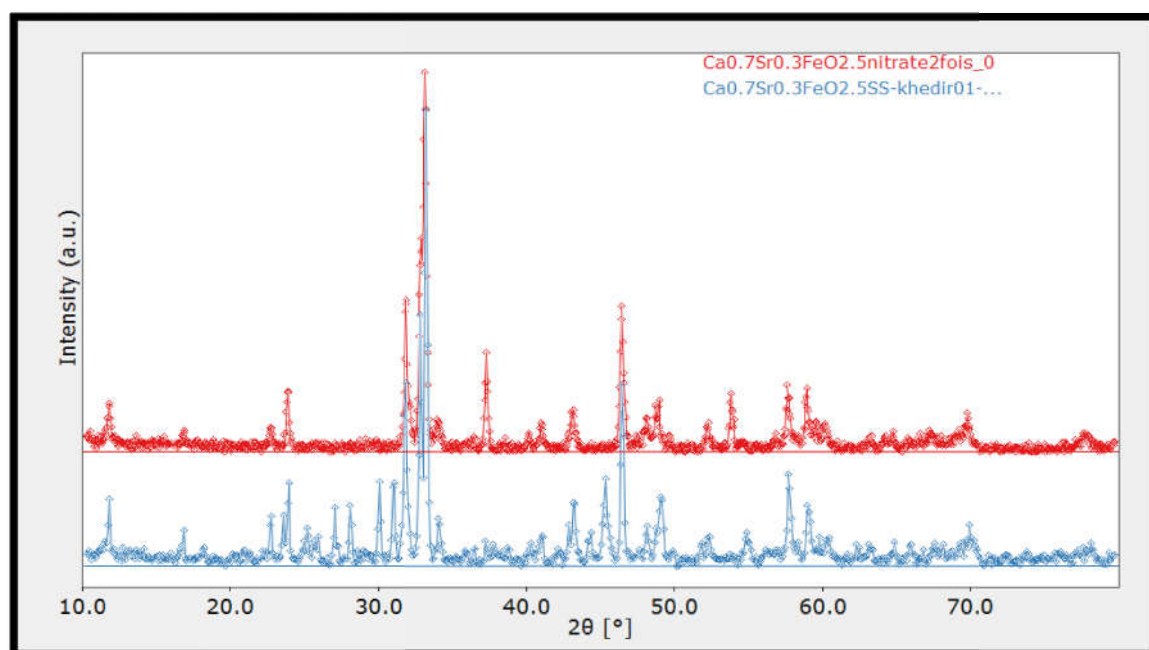
الجدول (7-III): عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة $Ibm2$.

R_{wp} (%)	37.8927
R_p (%)	24.6218
R_{exp} (%)	27.1061
GoF	1.3979
a (Å)	5.6104
b (Å)	14.9112
c (Å)	5.4407

الجدول (8-III): مواقع الذرات في المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Ibm2.

الذرة	x	y	z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Ca(Sr)	0.0182	0.1097	0.4971	0.7(0.3)	0.0121
Fe1(Fe^{+3})	0	0	0	1.0	0.0072
Fe2(Fe^{+3})	0.9399	0.25	1.0378	1.0	0.0037
O1(O^{-2})	0.2443	0.9921	0.2064	1.0	0.0063
O2(O^{-2})	0.0455	0.1457	0.0122	1.0	0.0154
O3(O^{-2})	0.8791	0.25	0.6018	1.0	0.0313

إن البحث في قاعدة البيانات PDF-2 باستعمال البرنامج Jade 6.0 أفضى إلى أن قمم الانعراج الإضافية، تعود إلى مركب CaO (رقم الوثيقة 1467 - 48) و بالتالي يمكن أن نستنتج أن التفاعل لم يكن تاما وبالتالي ظهور طور اضافي في العينة المتحصل عليها إضافة إلى المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، و هو ما نعتبره تطورا كبيرا حيث ان هذه النتائج افضل بكثير مما تحصل عليه في عمل سابق (أنظر الشكل (9-III) [8].



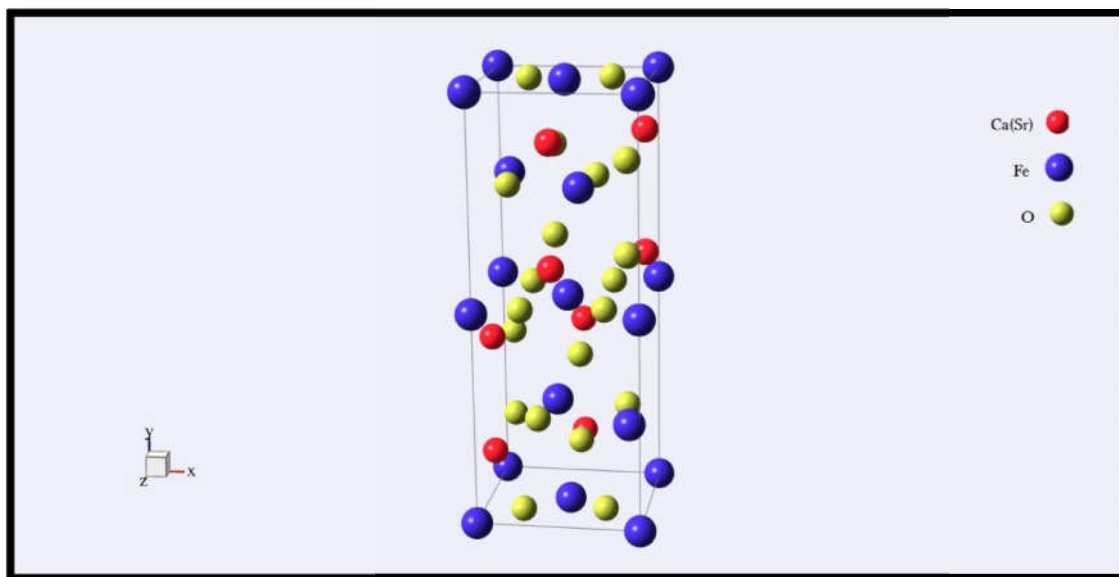
الشكل (9-III): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المحضر بطريقة:

- محلول هلام- بالنترات.
- المحلول الصلب [8].

III-4- وصف البنية البلورية للمركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$:

بناء على نتائج عملية التحسين، والتي تعد مقبولة، تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ وذلك بالنظر إلى قيم R_p و R_{wp} .

إنطلاقاً من النتائج المتحصل عليها لعينات من هذه المركبات، قمنا برسم البنية البلورية لأحد المركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ بإستعمال برنامج [9] BS-1.80beta، كما هو موضح في الشكل (10-III).

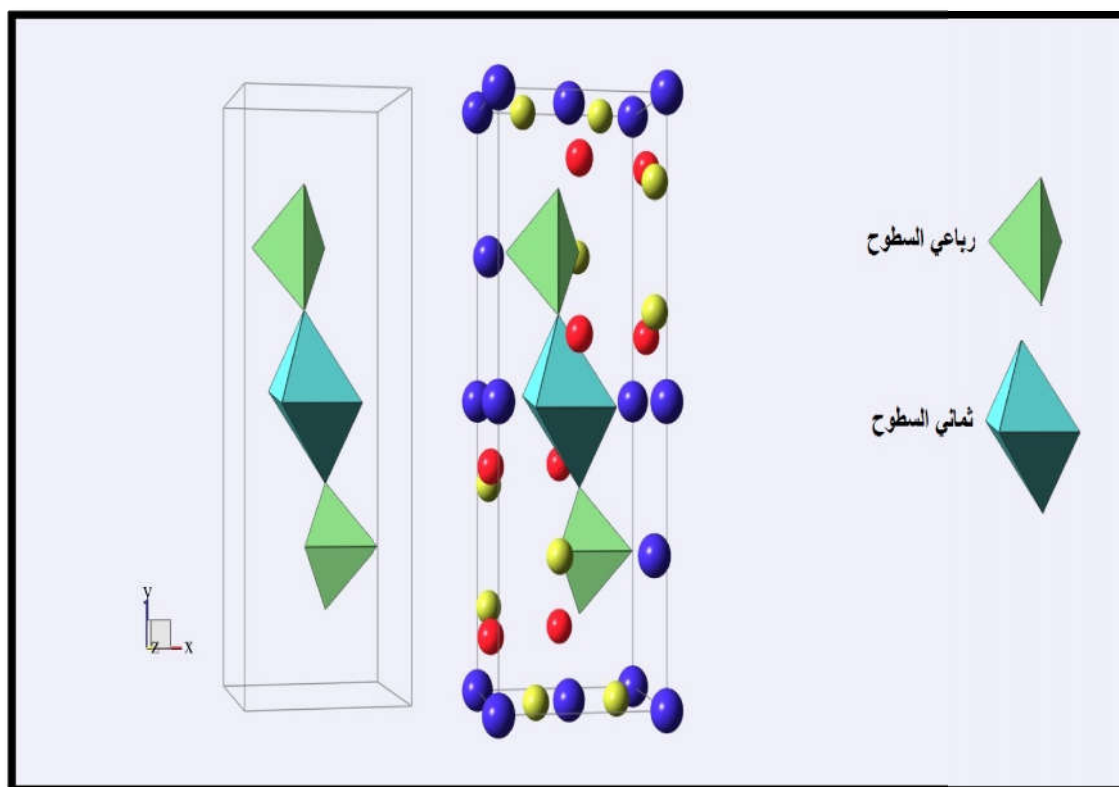


الشكل (10-III): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$.

من خلال الشكل (10-III) نلاحظ أن المركب المدروس عبارة على خلية معينة متعامدة المحاور تتموضع فيها ذرات الحديد في رؤوس الخلية أما ذرة Ca(Sr) فهي متمركزة داخلها في حين تتواجد ذرات الاكسجين في منتصفها.

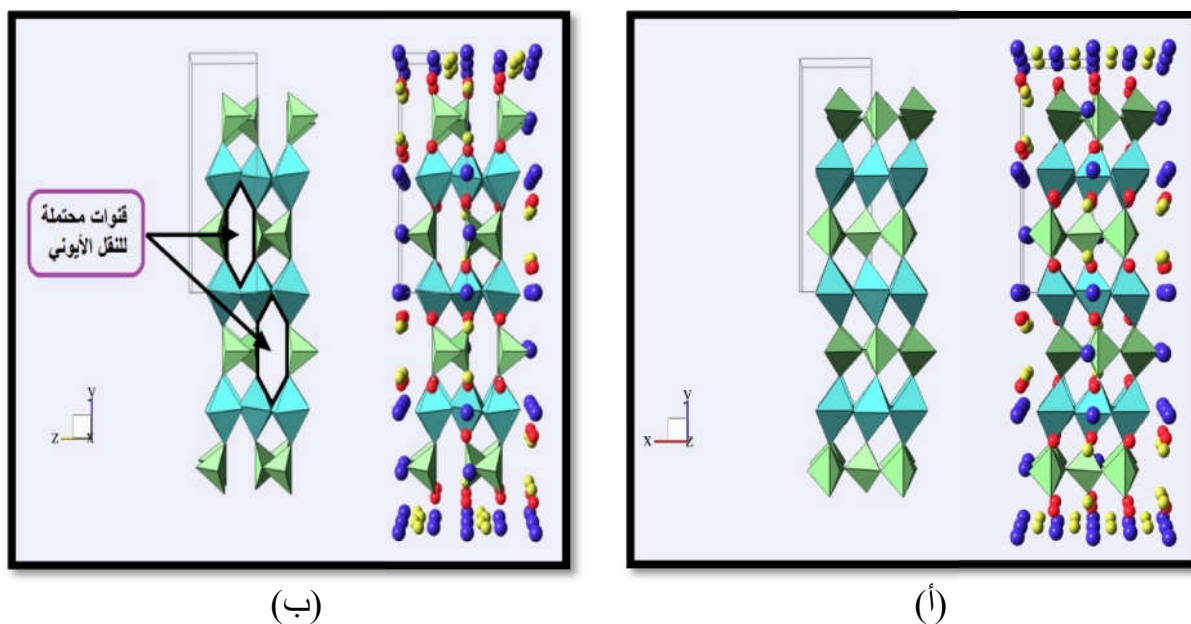
بعد رسم البنية البلورية لأحد المركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ، تم رسم متعددات الأسطح، حيث تتكون خلية الوحدة الاصطلاحية من مجسمين الأول رباعي الأسطح FeO_4 وهو عبارة عن ذرة حديد محاطة بأربعة ذرات أكسجين، و الثاني ثماني الأسطح FeO_6 يتشكل إنطلاقاً من ذرة حديد محاطة بستة ذرات أكسجين.

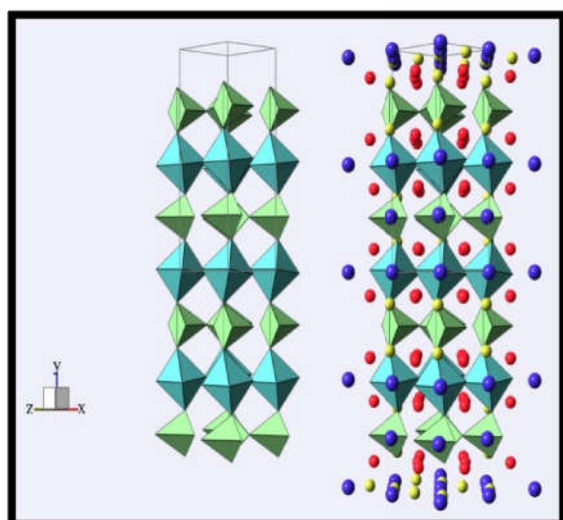
ترتكز البنية البلورية للمركبات ($x=0.1,0.2,0.3$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ على إرتباط المجسمات الرباعية والثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس لتضمن ذرات الاكسجين هذا الإرتباط وتشكل طبقات متناوبة، كما هو موضح في الأشكال التالية :



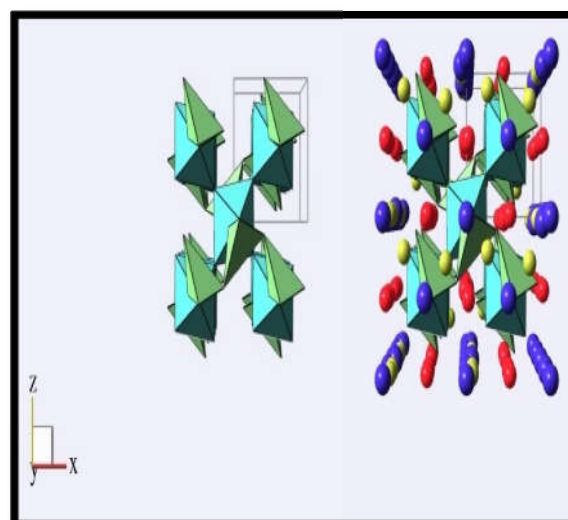
الشكل (11-III): رسم توضيحي للمجسمات رباعية وثمانية الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية لأحد المركبات $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$).

تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة على طول البنية البلورية للمركبات المدروسة $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) وفق المحور x ، والتي من خلالها يتوقع لأيونات الأكسجين أن تمر عبرها، أنظر الشكل 12-III ب.





(د)



(ج)

الشكل (12-III): كيفية ارتباط المجسمات رباعية وثمانية الأسطح لأحد المركبات $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$).

(أ) في المستوي (xy) .

(ب) في المستوي (yz) .

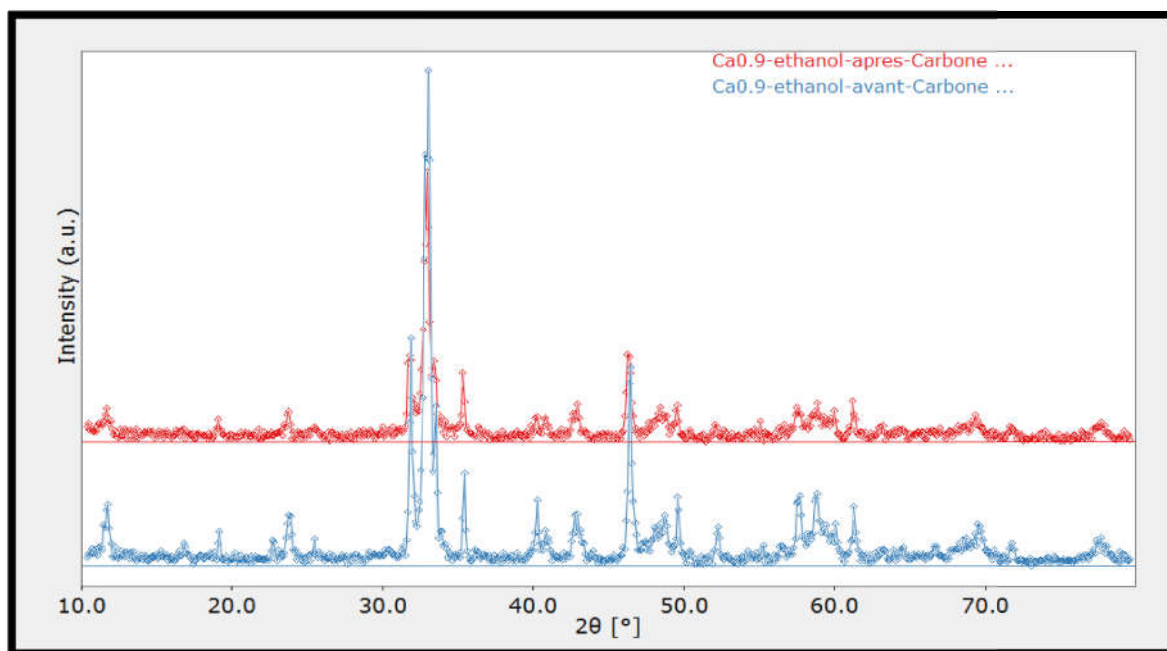
(ج) في المستوي (xz) .

(د) في مظهر جانبي.

III-5- دراسة الظاهرة الايكولوجية:

في البداية من أجل تحقيق الظاهرة إختارنا المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ على إعتبار أنه أفضل المركبات المتحصل عليها وأن التوافق في حالته كان بنسبة كبيرة جدا.

قمنا بتعريض عينة من المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 تحت درجة حرارة $300^{\circ}C$ لمدة ثلاث ساعات، ثم قمنا بتحليل العينة بواسطة الأشعة السينية.



الشكل (III-13): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ قبل وبعد تعريضه لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 عند درجة حرارة 300°C .

لاحظنا من خلال مخططي انعراج الأشعة السينية الموضح في الشكل (III-13) وبالمقارنة بين المنحنيين أنه لا توجد قمم انعراج إضافية بعد تعريض عينة من المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، مما يدل على عدم امتصاص العينة له.

يمكن تفسير هذه النتيجة على أن المركب $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{2.5}$ كان مستقرًا عند درجة حرارة 300°C ، ولم تسمح بنيته البلورية (وهي عبارة عن تموضع محدد للذرات المكونة له) بدخول جزيئات غاز CO_2 وهو ما جعلنا نفكر في رفع درجات الحرارة وملاحظة ما يحدث لكن للأسف عامل الوقت هنا لم يسمح لنا بالمواصلة.

الخلاصة:

إن فحوى الدراسة في هذا الفصل تتمحور حول تحضير عينات من مركبات البراونميريت $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) ثم دراستها بواسطة انعراج الأشعة السينية على المساحيق، كما تمكنا من التعرف على الوسائط البنيوية لهذه المركبات $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$)، وذلك بعد معالجة النتائج المتحصل عليها بواسطة برنامج "Rietveld Powder diffraction" الذي يستعمل طريقة Rietveld للتحسين، حيث إعتدنا في عملية التحسين على الطريقة التي أعطت لنا أفضل النتائج في تحضير العينات، كما توصلنا إلى أن المركبين $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ و $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ يتبلوران في الزمرة Pcmn، بينما المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ يتبلور في الزمرة Ibm2، كما تحتوي خلية الوحدة الإصطلاحية لهذه المركبات $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) على مجسمين الأول رباعي الأسطح والثاني ثماني الأسطح، وهذه المجسمات تتموضع داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة على طول البنية البلورية، والتي من خلالها يمكن لأيونات الأكسجين أن تمر عبرها وفق الإتجاه [100]، وأخيرا سلطنا الضوء على نقطة مهمة ألا هي دراسة الظاهرة الإيكولوجية في هذا النوع من المركبات، حيث قمنا بتعريض عينة من مركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، فتحصلنا على مخطط انعراج الأشعة السينية إستنتجنا من خلاله عدم إمتصاص العينة لغاز CO_2 .

قائمة المراجع

- [1] م. ب. سليمان، ا. م. صالح، ر. ح. بشير، "دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (TiO₂)"، مشروع تخرج لنيل درجة البكالوريوس، جامعة السودان، (2016).
- [2] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, Mater. Res. Bull. 34. 303- 314, (1999)
- [3] R.LE TOQUIN, Réactivité, structure et propriétés physiques de SrCoO_{2.5+δ} et La₂CoO_{4+δ} étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ, thèse de doctorat, Université de Rennes1, France, (2003)
- [4] Eirin Courtney Sullivan, Anion Manipulation in Perovskite- Related Materials, These Doctoral in Philosophy, University of Birmingham, Birmingham, (2009).
- [5] ف. أ. حسين قادر، ف. م. طعمة عباس، "تحضير المركب (Ba_{1-x} Sr_x TiO₃) النانوي بطريقة السول- جل ودراسة خصائصه التركيبية"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 29 العدد (1) عام 2016.
- [6] W.Harris, "x-ray diffraction techniques for soil mineral identification ", soil science society of america, university of florida, 677s, (2007).
- [7] JADE Version 6.0 (2002). XRD Pattern Processing (Materials Data Inc, Livermore, CA).
- [8] م.خضير، "دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للأنيونات O²⁻ في المركب Ca_{0.7}Sr_{0.3} FeO_{2.5}"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2018).
- [9] T. C. Ozawa; Sung J. Kang; "Balls & Sticks: Easy-to-Use Structure Visualization and Animation Creating Program" *J. Appl. Cryst.* 37.679, (2004)

خلاصة عامة

خلاصة عامة

إن مما ساهم في إثراء العلم و تطور العديد من الميادين التكنولوجية هو تطبيقات علم البلورات التي شهدت تقدماً ملحوظاً خاصة في خلايا الوقود ذات الألكتروليت الصلب (SOFC) و ذلك من خلال تطوير البنى المصنوع منها هذا الأخير. ويرجع الفضل في ذلك إلى تعدد و تطور تقنيات الكشف عن البنى البلورية و من أبرزها تقنية انعراج الأشعة السينية. التي تعتبر من أهم الطرق التجريبية لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد و أجود طرق التحليل في العالم منذ عدة عقود.

لقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى كل ما يحيط بهذه الأطروحة، و من منطلق الاختيار الأمثل للمواد الداخلة في تركيب الألكتروليت خلية وقود الأكسيد الصلب SOFC التي لها طبيعة مسامية، فدرسنا بنى تفي بهذا الغرض، ألا وهي مركبات البراونمليريت ومنه المركبات المحل دراستنا $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) المنبثقة عن العائلة البروفسكيتية، حيث أثبتت الأبحاث أن مركبات البراونمليريت يمكن أن تتبلور في إحدى مجموعات الفضاء التالية: $Imma$ ، $Pnma$ أو $I2mb$.

كما قمنا بتقديم لمحة عامة حول تقنية إنعراج الأشعة السينية، بداية بطبيعتها، خصائصها، أنواعها وطريقة إنتاجها، والطرق التجريبية للانعراج من البلورات بنوعها الأحادية منها وكذا المساحيق، حيث استخدمنا هذه الأخيرة كتقنية في دراستنا. لقد قمنا بتحضير عينات من مسحوق $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) بثلاثة طرق وهي: طريقة المحلول الصلب (Solid Solution)، طريقة محلول-هلام بالنترات (Sol-Gel with nitrates) وطريقة محلول-هلام بالأكاسيد (Sol-Gel with oxides). قمنا بعدها بمعالجة البيانات المتحصل عليها، حيث استخدمنا برنامج Rietveld الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld، كما إعتدنا خلال عملية التحسين على مخططات الانعراج الأفضل فيما بينها والتي من خلالها تحصلنا على التطابق الأفضل بين المنحنى النظري والمنحنى التجريبي، حيث وجدنا أن المركبان $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ و $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ يتبلوران في الزمرة الفضائية $Pcmm$ ، بينما يتبلور المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ في الزمرة الفضائية $Ibm2$ ، لنقوم بعدها برسم البنية البلورية لهذه المركبات بإستعمال برنامج BS-1.80beta، حيث تتكون البنية البلورية لهذه المركبات من طبقات متناوبة على طول الاتجاه البلوري [010] من مجسمات رباعية الأسطح (FeO_4) وثمانية الأسطح (FeO_6). تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة على طول البنية البلورية للمركبات المدروسة $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) وفق الاتجاه البلوري [100]، والتي من خلالها يتوقع لأيونات الأكسجين أن تمر عبرها. لنقوم بعدها بدراسة الظاهرة الإيكولوجية و التي تهدف الى دراسة إمكانية إمتصاص العينة المختارة لغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، حيث لم تحدث ظاهرة الامتصاص عند درجة حرارة $300^\circ C$. هذا الأمر يستدعي أعمالاً أخرى تدرس فيها هذه الظاهرة بتوسع أكثر خاصة بدلالة درجة الحرارة لنرى ما يمكن أن يحدث و هو ما يمكن أن يكون محور بحث مستقبلي.

ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية-إيكولوجية لمجموعة من مركبات البراونمليريت، حيث حضرت عينات من مسحوق المركبات $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) بثلاثة طرق مختلفة وهي: طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول هلام- بالنترات وطريقة محلول هلام- بالأوكسيد. لقد تم تحديد البنية البلورية للمركبات المدروسة بإستعمال البرنامج "Rex- Powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة "Rietveld" للتحسين، حيث توصلنا إلى أن المركبين $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ و $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ يتبلوران في الزمرة الفضائية Pcmn، بينما يتبلور المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ في الزمرة الفضائية Ibm2. تتكون البنية البلورية لهذه المركبات من طبقات متناوبة من مجسمات رباعية الأسطح FeO_4 وثمانية الأسطح FeO_6 ، تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة ممتدة على طول المحور x، والتي من خلالها يمكن أن نتوقع مرور أيونات O^{2-} عبرها. الدراسة بواسطة انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ أظهرت عدم إمتصاصه لغاز CO_2 بعد تعريض عينة منه لهذا الغاز عند درجة حرارة $300^\circ C$.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الفيزيائية-إيكولوجية، البراونمليريت، انعراج الأشعة السينية، المحلول الصلب، محلول هلام- بالنترات، محلول هلام- بالأوكسيد.

Abstract

The aim of this work is to study a Physico-environmental properties of brownmillerite $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.1,0.2,0.3$) compounds in three different methods: Solid solution, Sol-Gel with nitrates and Sol-Gel with oxides. Crystal structures of the studied compounds have been determined using the "Rex- Powder diffraction" software, which is based on the Rietveld method for refinement. We found that $Ca_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$ and $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ were crystallized in the Pcmn space group, while $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ is formed in Ibm2. Their crystal structures consist of alternating layers of FeO_4 -Tetrahedra and FeO_6 -Octahedra, which are placed within the network in a way that allow the appearance of free channels extending along the [100] direction. Through which we can expect the passage of O^{2-} ions across it. On the other hand, the study by X-ray diffraction of $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ showed that it did not absorb CO_2 gas at $300^\circ C$.

Keywords: Physico-environmental properties, Brownmillerite, X-ray powder diffraction, Solid solution, Sol-Gel with nitrates, Sol-Gel with oxides.