الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة

من إعداد: دواشي لحسن

موساوي محمد الصالح

الموضوع

تحضير و دراسة الخواص البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بطريقة محلول –هلام

نوقشت يوم: 2020/09/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

دلمي سامية	أستاذ محاضر - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	رئيسًا
ميموني مراد	أستاذ مساعد - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	مناقشًا
ريحية غاني	أستاذ مساعد - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	مؤطرًا

الموسم الجامعي 2020/2019

أنجز هذا العمل في مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي وإجتهادي إلى من قال فيهما الرحمن عز وجل:

﴿ وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحسانا ﴾

إلى أعز ما أملك في الوجود، إلى من سهرت على تربيتي وكانت سر وجودي والتي مهما فعلت وقلت لن أوافيها حقها:

"أمي" الغالية الحنونة حفظها الله وأطال في عمرها .

إلى من يعجز اللسان ويجف القلم عن وصف جميله وكان في سراجا منيرا:

"أبي" العزيز حفظه الله وأطال في عمره.

إلى من عشت معهم وتقاسمنا أحلى الأيام وأمرها إلى من هم أثمن وأجمل ما في هذه الدنيا:

افراد اسرتي سندي في هذه الحياة.

إلى كل الأقارب وأصحاب الفضل إلى كل عائلة "دواشي" .

إلى رفيق دربي "لزهر" وزميلي في هذا العمل "محمد الصالح" .

إلى أساتذتي الأفاضل خلال المشوار الدراسي.

إلى كل اصدقائي ورفاقي.

إلى كل من ساهم في هذا الإنجاز.

إلى كل من نسيهم قلمي ولم ينساهم قلبي.

لحسن دواشي

الإهداء

أهدي هذا العمل إلى:

إلى من كان سببا في وجودي ومن سهروا على راحتي وتربيتي ومن دعمني طوال حياتي ومهما قلت لن أوافيهم حقهم

إلى أعز ما أملك في الوجود والدي الكريمين: أمي الغالية "عائشة" وأبي العزيز "محمد لزهر" حفظهما الله لي.

إلى جدتي الحنونة "سلمى" التي غمرتي بحبها وحنانها خصوصا خلال مشواري الجامعي.

إلى روح أجدادي "العيد" و "صالح" وجدتي "فاطمة" رحمهم الله.

إلى من تقاسمت معهم الحياة في الفرح والحزن إلى إخوتي الأعزاء "موسى" و "مسعودة" حفظهم الله.

إلى خالي "حمزة" وعائلته الذي كان منزله منزلي خلال سنوات مسيرتي الجامعية.

إلى عمي "العروسي" وعائلته وإلى عمتي "ربح" وأبنائها وإلى خالي "بلقاسم"وعائلته.

إلى كل أخوالي وعائلتهم وأقاربي وإلى كل عائلة "موساوي".

إلى أصدقائي "يوسف" و"آدم" و"فوزي" و"يونس" وإلى زميلي في دراستي وفي هذا العمل "لحسن".

إلى كل من علمني حرفا أساتذتي الأفاضل طوال مشواري الدراسي.

إلى زملائي في دفعة ماستر فيزياء 2020.

إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل ولكل من كان له علي فضل.

إلى كل من نسيهم قلمي إلى كل من يحبني ويتمنى لي الخير.

الحمد لله.

محمد الصالح موساوي

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين الذي أكرمنا بإنهاء هذه الدراسة حمدا كثيرة، والصلاة والسلام على النبي العربي الأمين محمد صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين، وبعد:

فإنه من دواعي سرورنا وامتناننا في البداية أن نتوجهوا بالشكر والتقدير إلى أستاذنا ومشرفنا الفاضل على سعة صدره وصبره وعلى ما منحنا من نصح وإرشاد الأستاذ: "ريحية غاني" حفظه الله وجزاه خيرا .

كما نتقدم بالشكر للأستاذ "محبوب محمد الصادق" على كل المساعدات التي قدمها لنا منه كل الشكر والتقدير .

كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها مناقشة هذا العمل بداية برئيسة اللجنة الأستاذة "زروال صورية" وكذلك بالمناقش الأستاذ "ميموني مراد" .

كذلك نشكر طاقم مخبر استغلال وتثمين مصادر الطاقوية الصحراوية LEVRES بجامعة الوادي.

كما نتقدم بالشكر والتقدير لجميع الأساتذة الكرام في جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي

ودفعة فيزياء اشعاع وطاقة 2020 وكل من كانت له بصمة أو فكرة وضعها معنا في هذه المذكرة

ونخص بالذكر طالبة الدكتوراه "بن علي وردة" ونتمنى لها التوفيق والنجاح في مشوارها .

دواشي و موساوي

فهرس المحتويات

الإهداء..... I
شكر و تقدير III
فهرس المحتويات IV
فهرس الأشكال..... VII
فهرس الجداول..... X
فهرس الرموز XI
المقدمة العامة..... 1
مراجع المقدمة العامة..... 3

**** الجزء النظري ****

الفصل الأول: عموميات حول البروفسكيت ومشتقاته

I-1- مقدمة..... 4
I-2- خلايا الوقود الاكسيد الصلب (SOFC)..... 4
I-2-1- لمحة تاريخية..... 4
I-2-2- تعريف خلايا الوقود الأكسيد الصلب 4
I-2-3- مبدأ العمل..... 5
I-3- بنية البروفسكيت..... 6
I-3-1- نبذة تاريخية 6
I-3-2- وصف بنية البروفسكيت 6
I-3-3- أنواع بنية البروفسكيت 9
I-3-4- إستقرار بنية البروفسكيت..... 9
I-3-4-1- تصنيف Glazer..... 9
I-3-4-2- معامل التحمل (Tolerance Factor)..... 10
I-3-4-3- فعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect)..... 12
I-3-5- الخصائص الفيزيائية لمركب البروفسكيت ومشتقاته..... 13
I-3-6- المشتقات البروفسكتية..... 14
I-4- بنية البراونمليريت 15
I-4-1- نبذة تاريخية..... 15

I-4-2- وصف بنية البراونمليريت 15
I-5- الناقلية (الموصلية) الأيونية 16
I-6- خلاصة الفصل الأول 18
قائمة مراجع الفصل الأول 19

الفصل الثاني: انعراج الأشعة السينية على البلورات

II-1- مقدمة 22
II-2- الأشعة السينية 22
II-2-1- لمحة تاريخية 22
II-2-2- طبيعة الأشعة السينية 23
II-2-3- طرق إنتاج الأشعة السينية 24
II-2-3-1- توليد الأشعة السينية من أنبوبة كوليدج 24
II-2-3-2- إنتاج الأشعة السينية من المادة 25
II-3- انعراج الأشعة السينية على البلورات 27
II-3-1- مفهوم الإنعراج 27
II-3-2- المستويات الشبكية 28
II-3-3- الشبكات البلورية 28
II-3-4- قانون براغ 30
II-4- الطرق التجريبية لتسجيل شكل الإنعراج 31
II-4-1- الإنعراج من البلورات الأحادية 31
II-4-1-1- طريقة لاوي 32
II-4-1-2- طريقة البلورة الدوارة 32
II-4-2- الإنعراج على المساحيق 33
II-4-2-1- آلية ديباي - شيرر 34
II-4-2-2- جهاز الإنعراج الآلي 35
II-5- خلاصة الفصل الثاني 36
قائمة مراجع الثاني الفصل 37

** الجزء العملي **

الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية في المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$

III-1- مقدمة 39

III-2- الطريقة التجريبية محلول- هلام (Sol-Gel) المتبعة في تحضير العينات 39

III-3- تحضير العينات (المساحيق) 39

III-3-1- المواد المستعملة في تحضير العينات 39

III-3-2- خطوات التحضير 40

III-4- النتائج ومناقشتها 45

III-4-1- تسجيل النتائج بجهاز الانعراج الالي 45

III-4-2- مخططات إنعراج الأشعة السينية 46

III-4-3- معالجة البيانات 47

III-4-4- تحسين نتائج الانعراج بطريقة "Rietveld" 47

III-4-5- عملية التحسين للمركبات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ ... (X=0.05,0.1,0.25) 48

III-5-4-1- المركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05) 48

III-5-4-2- المركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10) 50

III-5-4-3- المركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.25) 51

III-5- دراسة تأثير التطعيم في المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ 52

III-6- وصف البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ 54

III-7- خلاصة الفصل الثالث 57

قائمة مراجع الفصل الثالث 58

الخلاصة العامة 59

الملاحق 60

قائمة مراجع الملاحق 63

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
	الفصل الأول	
الشكل (I-1)	أشكال بطاريات الأكسيد الصلب	5
الشكل (I-2)	مبدأ عمل خلية وقود الأكسيد الصلب	5
الشكل (I-3)	خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X	6
الشكل (I-4)	يوضح تشكيل بنية البروفسكيت المثالية ABO_3	7
الشكل (I-5)	بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البروفسكيت	7
الشكل (I-6)	البنية المثالية للبروفسكيت حسب الطريقة 1	8
الشكل (I-7)	البنية المثالية للبروفسكيت حسب الطريقة 2	8
الشكل (I-8)	مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة	10
الشكل (I-9)	أبعاد بنية البروفسكيت المكعبة ABO_3	10
الشكل (I-10)	تشوهات بنية البروفسكيت	11
الشكل (I-11)	إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان-تيلر(J-T)	12
الشكل (I-12)	تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a) الإستطالة و(b) الضغط	13
الشكل (I-13)	مشتقات البنية البروفسكيتية	14
الشكل (I-14)	إشتقاق بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ عن طريق إحداث شواغر أكسجين في الإتجاه البلوري $[110]_{cub}$ لبنية البروفسكيتة	15
الشكل (I-15)	الزمر الفضائية الممكنة للبراونمليريت	16
الشكل (I-16)	شكل توضيحي لأماكن عبور أيونات الأوكسجين (O^{-2}) في البراونمليريت	17
	الفصل الثاني	
الشكل (II-1)	الاشعة السينية في سلم الأطوال الموجية	23
الشكل (II-2)	أنبوبة كوليدج	24
الشكل (II-3)	رسم توضيحي للطيف المستمر	25
الشكل (II-4)	الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية	26
الشكل (II-5)	التوزيع الطيفي للأشعة السينية	26

الشكل (II-6)	التداخل البناء والتداخل الهدام.....	28
الشكل (II-7)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية	28
الشكل (II-8)	شكل توضيحي يمثل طريقة إستنتاج قانون براغ	30
الشكل (II-9)	يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة....	31
الشكل (II-10)	التركيب التجريبي لحيود الاشعة السينية طبقا لطريقة لاوي.....	32
الشكل (II-11)	آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة.....	33
الشكل (II-12)	إنعراج الأشعة السينية من المساحيق.....	33
الشكل (II-13)	رسم توضيحي لطريقة ديباي شيرر.....	34
الشكل (II-14)	المخطط الوظيفي لجهاز الإنعراج الآلي.....	35

****الفصل الثالث****

الشكل (III-1)	توضيح مراحل الخطوة 1	40
الشكل (III-2)	توضيح مراحل الخطوة 2	41
الشكل (III-3)	توضيح مراحل الخطوة 3	42
الشكل (III-4)	مخطط المعالجات الحرارية التي تخضع لها العينات في مرحلة الكلسنة والتلبيد.....	43
الشكل (III-5)	أدوات تشكيل الأقراص	43
الشكل (III-6)	مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات	44
الشكل (III-7)	جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop	45
الشكل (III-8)	أدوات تحضير قياس بواسطة جهاز الإنعراج الآلي.....	46
الشكل (III-9)	مخططات إنعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول-هلام عند درجة حرارة 800°C	46
الشكل (III-10)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	48
الشكل (III-11)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	50
الشكل (III-12)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	51
الشكل (III-13)	تغيرات ثوابت الشبكة a، b و c بدلالة نسبة التطعيم X.....	53

الشكل (14-III) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب (X=0.10) $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ 54

الشكل (15-III) رسم توضيحي للمجسمات رباعية وثمانية الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب$(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$(X=0.10).... 55

الشكل (16-III) كيفية إرتباط المجسمات رباعية وثمانية الأسطح للمركب (X=0.10) $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$..... 56

الشكل (17-III) الشبكة البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في المستوي (bc)..... 56

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
	الفصل الأول	
الجدول (I-1)	أنماط بنية البروفسكيت	9
الجدول (I-2)	معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية	11
الجدول (I-3)	خواص بعض المركبات البروفسكيتية و التطبيقات الممكنة لها	13
	الفصل الثاني	
الجدول (II-1)	الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا في علم البلورات بالأشعة السينية.....	27
الجدول (II-2)	تصنيف الشبكات البلورية حسب برافيه مع أمثلة لها.....	29
	الفصل الثالث	
الجدول (III-1)	قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma.....	48
الجدول (III-2)	قيم ثوابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....	49
الجدول (III-3)	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.....	49
الجدول (III-4)	قيم ثوابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....	50
الجدول (III-5)	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.....	51
الجدول (III-6)	قيم ثوابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....	52
الجدول (III-7)	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.....	52
الجدول (III-8)	ثوابت الشبكة المحسنة للعينات المدروسة للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	53

فهرس الرموز

❖الحروف اللاتينية:

A، B	كاتيونين.
a، b، c	وسائط الشبكة البلورية [Å].
C	سرعة الضوء في الفراغ 3×10^8 [m/s].
d_{hkl}	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].
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.
$d_{x^2-y^2}$	أوربيتال في الطبقة 3d.
E	طاقة الفوتون [ev].
E_g ، T_{2g}	مستويي طاقة.
h	ثابت بلانك 6.626×10^{-34} [J.s].
I	شدة الإشعاع [a.u] وهي وحدة كيفية.
K	المدار ذو الرتبة 1 في الذرة.
L	المدار ذو الرتبة 2 في الذرة.
M	المدار ذو الرتبة 3 في الذرة.
K_α، L_α، K_β، L_β	الأطياف الخطية.
n	عدد صحيح ويمثل رتبة التشتت
N	عدد النقاط في طيف إنعراج المسحوق الملاحظ.
P	عدد الوسائط المحسنة.
r_A	نصف قطر الأيون A [Å].
r_B	نصف قطر الأيون B [Å].
r_O	نصف قطر الأيون O [Å].
R	نصف قطر فيلم ديباي- شيرر [mm].
R_{exp}	عامل الموثوقية المتوقع.
R_p	عامل شكل الإنعراج.
R_{wp}	عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون.
S	تمثل العينة والمسافة بين مركز الحلقات وأحد الأقواس [mm].

T	معامل التحمل "معامل غولدشميت".
U_{iso}	عامل الإهتزازات الحرارية متماثلة المناحي.
w_i	عامل التوزين.
X	أنيون و كذلك الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
Y	الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
y_{oi} ،y_{ci}	الشدة المحسوبة والملاحظة على التوالي.
Z	الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.

❖ الحروف اليونانية:

λ	طول الموجة [Å].
υ	تردد الفوتونات المنبعثة [Hz].
θ	زاوية الإنعراج لبراغ [°].
ω	السرعة الزاوية [rad/s].
α	الزاوية بين b و c ثوابت الشبكة البلورية [°].
β	الزاوية بين c و a ثوابت الشبكة البلورية [°].
γ	الزاوية بين a و b ثوابت الشبكة البلورية [°].
δ	الفرق في المسير بين شعاعين.

❖ المؤشرات:

Cub	يدل على أن الإتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة.
hkl	قرائن ميلر.
i	دليل الذرة رقم i في الشبكة البلورية.

❖ الاختصارات:

GoF	معامل التوافق أو معامل وجود التطابق.
RAM	ذاكرة الوصول العشوائي.
SOFC	خلية الوقود الأكسيد الصلب.
XRD	إنعراج الأشعة السينية.

المقدمة العامة

مقدمة عامة

إن الحياة البشرية في حاجة دائمة للطاقة، ولا يحدث أي تطور في المستوى المعيشي من دونها. فلا يزال يشهد العالم استهلاكا كبيرا لمصادر الطاقة التقليدية (الأحفورية) وبالأخص الفحم والنفط، فبالرغم من انبعاث مجموعة من الغازات عند حرق هذا الأخير أطلق عليها اسم الغازات الدفيئة ويعتبر غاز CO أبرزها فتؤدي زيادة نسبته في الغلاف الجوي إلى حدوث ظاهرة الاحتباس الحراري. خلافا لاستخدامها والآثار البيئية المترتبة عليها والتخوف من نضوبها وبسبب النمو السكاني العالمي الحاد وبالإضافة إلى الزيادة المستمرة في حاجة الإنسان للطاقة وفي ظل استمرار تكلفة الوقود الاحفوري في الإرتفاع، كل هذه الأسباب أدت إلى تكون قناعة عامة بأن العلم والتكنولوجيا لابد أن يجدا مصادر جديدة للطاقة بتوجيه كل البحوث في مجال الطاقات المتجددة إلى البحث عن مصادر بديلة للطاقة أكثر ديمومة وأقل تلوث وتكلفة من المعتمدة حاليا [2,1].

أشارت العديد من البحوث أن من أبرز وأنجح أنواع مصادر الطاقة المتجددة هي تقنية خلايا الوقود، حيث بلغت قيمة مشاريع خلايا وقود أزيد عن 130 مليون دولار بين عامي 2002 و2003 للمدن والعواصم الكبرى نظرا لاستعمال هذه التقنية للهيدروجين والأوكسجين اللذان يتواجدان بنسبة كبيرة في الطبيعة ومردودها العالي الذي يصل إلى 60 % بالإضافة إلى كونها صديقة للبيئة وهذا يتجلى في عدم بعثها للغازات السامة كغازي أول وثاني أكسيد الكربون (CO_2, CO). ومن أهم هذه الخلايا خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي تتميز بأنها تعتمد على الإلكتروليت الصلب المتكون من مركبات سيراميكية قوية غير مسامية، وتتميز أيضا بكفاءتها العالية في إنتاج الطاقة إذ تقدر ب 70 %. إلا أن أكبر مساوئها هو درجة حرارة تشغيلها العالية والتي تصل إلى 1000 درجة مئوية مما يؤدي إلى طول فترة الإقلاع، ولهذا السبب تتطلب إستخدام مواد باهظة الثمن لتصنيعها كالخزف والسيراميك، وبمعالجة هذا الإشكال سيخفض من تكلفة الخلايا ويضمن إعتمادها على المدى الطويل [3,2].

تعتبر المركبات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ $(X=0.05,0.10,0.25)$ من ضمن مركبات البراونمليريت والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة وذلك بهدف دراسة خواصها البلورية وذلك بتحديد بنيتها البلورية ودراسة تاثير التطعيم فيها، بغية تحقيق هذا الهدف تم إستعمال تقنية إنعراج الأشعة السينية على المساحيق بواسطة برنامج يدعى بـ: "Rex- Powder diffraction". سيتم عرض بحثنا في ثلاثة فصول كالتالي:

✓ **الفصل الأول:** سيتم في هذا الفصل التعرف على خلايا وقود الأكسيد الصلب SOFC من خلال لمحة تاريخية حولها وتعريفها ومبدأ عملها. كما سنتطرق إلى دراسة بنية البروفسكيت وشروط إستقرارها، خصائصها ومشتقاتها، بالإضافة إلى التعرف على مركبات البراونمليريت ووصف بنيتها كما نعرج 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، وصولا إلى مبدأ انعراجها على البلورات الذي نستعرض فيه مفهوم الإنعراج والمستويات والشبكات البلورية ومن ثم على قانون براغ، وفي الأخير نتطرق إلى بعض الطرق التجريبية لتسجيل شكل الإنعراج.

✓ **الفصل الثالث:** سندرس فيه كيفية تحضير عينة من المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بطريقة محلول-هلام ثم آلية تسجيل بيانات نتائج إنعراج الأشعة السينية على العينة المدروسة بإستخدم جهاز الإنعراج الآلي. لنقوم بعدها بتحديد البنية البلورية لمركبات البراونمليريت $(x=0.05,0.10,0.25)$ باستعمال برنامج "Rex-Powder diffraction" وبالاستعانة بطريقة "Rietveld". من ثم دراسة تأثير التطعيم وذلك بمقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها بنتائج سابقة، وأخيرًا سيتم رسم البنية البلورية للمركب بواسطة البرنامج "BS-1.81a" والتعرف على خواصه البلورية.

قائمة مراجع المقدمة العامة

[1] س. عياش، "تكنولوجيا الطاقة البديلة"، سلسلة كتب شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب، الكويت، (1978).

[2] ف. قاسم الأمير، "حل مشكلة الطاقة هو التحدي الأكبر للبشرية في القرن الحادي والعشرين"، مؤسسة الغد للدراسات والنشر، بغداد (2005).

[3] A. B. Stambouli and 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).

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول
البروفسكيت ومشتقاته

I-1- مقدمة:

في الواقع إن الطاقة هي أحد العوامل الرئيسية التي يجب أخذها بعين الاعتبار في مناقشات حول التنمية المستدامة، فالحصول على الطاقة اللازمة لتغطية المتطلبات البشرية مشكلة من ثلاث جوانب (التكلفة البيئة، الطاقة) لهذا سعى العلماء والباحثون باستمرار لموازنتها وإيجاد أفضل الحلول والنتائج فيما بينها. هذا من جهة ومن جهة أخرى استجابة للحاجة الملحة للوصول إلى تكنولوجيا بطاقة أنظف (مثل مصادر الطاقة المتجددة وخلايا الوقود)، واستهلاك أقل للوقود الاحفوري.

بعد جهد و عمل طويل اكتشف العلماء خلايا الوقود و هي من أفضل التقنيات إنتاجا للطاقة التي تخدم التطور التكنولوجي في وقتنا الحاضر و المستقبل، حيث تعددت أنواعها و اشكالها من بينها خلايا الوقود ذات الالكتروليت الأكسيد الصلب (SOFC) و هي من أجود أنواع الخلايا كفاءة في إنتاج الطاقة، التي جذبت اهتمام الباحثين لتطويرها من أجل تشغيلها بنصف درجات الحرارة التي تعمل بها حاليا و بنفس الكفاءة، يكمن الاهتمام لهذا العمل البحثي في تطوير الإلكتروليت، فمن خصائص هذا الأخير أنه يبدي ناقلية أيونية للأوكسجين في درجات حرارة معتدلة، و تعتبر الأكاسيد الصلبة أفضل من يمتاز بهاته الخاصية والتي هي من مشتقات البروفسكيت وتحديدا مركبات البراونمليريت، وتعتبر من أفضل العائلات من حيث وفرتها وخصائصها الفيزيائية المختلفة [2,1].

إن الحديث عن خلايا الوقود وكل ما يتعلق بها يطول، وبالتالي سيتم التطرق في هذا الفصل لأهم المفاهيم الخاصة بها والمتمثلة في لمحة تاريخية عنها وتعريف مبسط ومبدأ عملها ومن ثم التعرف على بنية البروفسكيت والبراونمليريت بالإضافة للتعرف على الناقلية الأيونية فيها.

I-2- خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC):

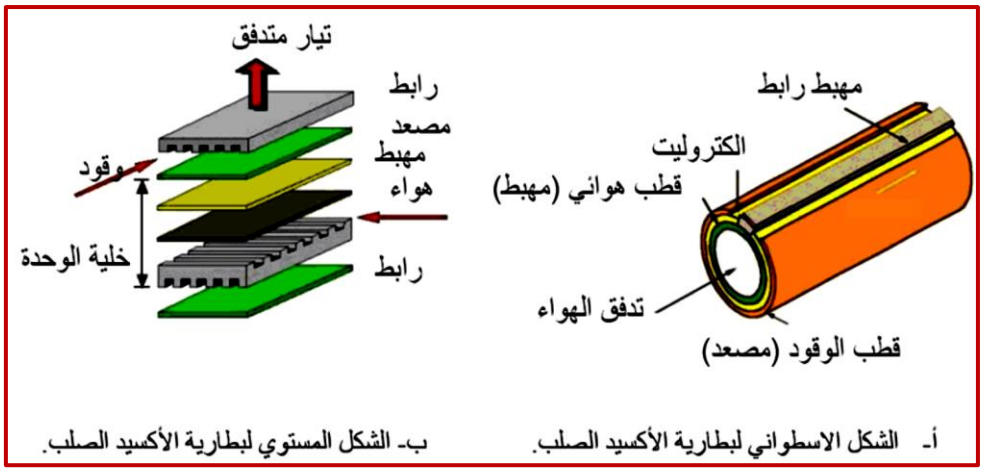
I-2-1- لمحة تاريخية:

قام العالمان السويسري اميل باور "Emil Baur" وزميله باريس "H.Peris" في عام 1937م بتجربة خلية وقود مزودة بالالكتروليت من الاكسيد الصلب في درجة حرارة 1000°C وذلك باستخدام مواد مثل الزركونيوم، الايتريوم، السيريوم، اللانثام والتغنستن، ولقد واجهوا في البداية عدة مشاكل من بينها الناقلية الكهربائية والتفاعلات الكيميائية الثانوية غير منضبطة، من أجل تحسين هذه الخلية شهدت بعدها عدة أبحاث ودراسات لتشغيلها بشكل سليم الى أن تم تحقيق ذلك في عام 1962م بفضل نجاح تجريب خلية باستخدام الزركونيوم وأكسيد الكالسيوم عبر باحثين في واستنجهاوس "Westinghouse" [3].

I-2-2- تعريف خلايا الوقود الأكسيد الصلب:

هي عبارة عن جهاز يولد الكهرباء عن طريق تفاعل كيميائي (نظام كهرو كيميائي)، تحتوي كل خلية وقود على قطبين مصعد ومهبط، وكذلك على إلكتروليت ينقل جزيئات مشحونة كهربائيا، كما أنها خالية من مشاكل التآكل الناجم عن استخدام المحاليل المائية [4]. وتتطلب هذه الخلايا وقود واحدا فقط (CO,CH_4,H_2) ومؤكسد (الهواء، O_2). بفضل هذه الأنظمة الكهروكيميائية تمكن من انخفاض في التلوث البيئي [5]. تعمل في درجة حرارة مرتفعة في مجال ما بين (1000 °C- 600°C) هذا المستوى من درجة حرارة يسمح بالحصول على ناقلية أيونية كافية، وتسمح لان تكون أقل بكثير حساسية من غيرها للشوائب في الوقود. كما أن كفاءتها تصل إلى 80% في توليد الطاقة [6].

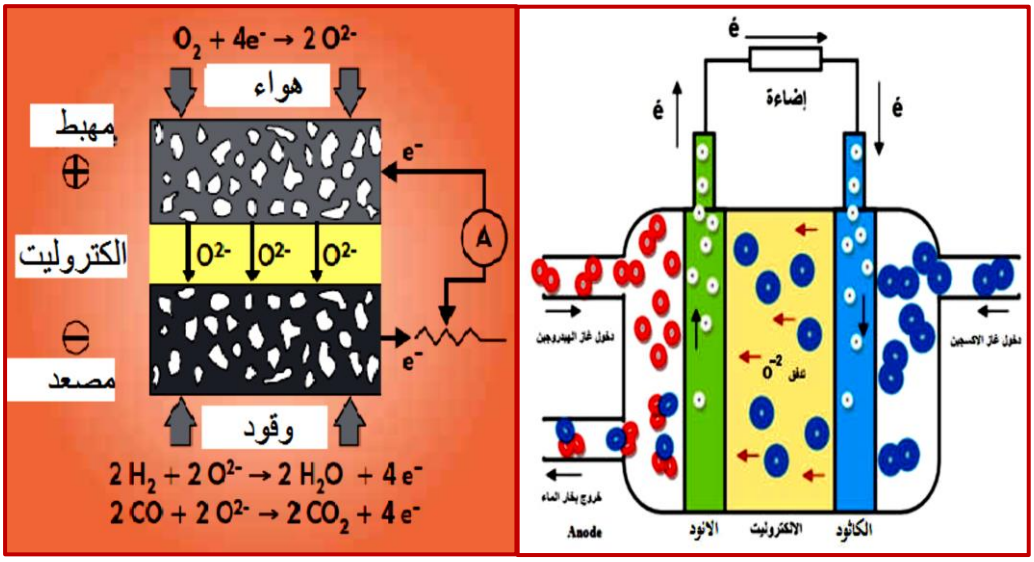
هناك نوعين من خلايا الوقود الأكسيد الصلب الشكل المستوي والشكل الإسطواني (الأنبوبي) كما في الشكل (I-1)، ومن حيث الكفاءة في عمل الخلية يعد الشكل المستوي أفضل من الشكل الإسطواني وذلك بسبب إنخفاض الممانعة النسبية للنوع الأول [2].



الشكل(I-1): أشكال بطاريات الأكسيد الصلب [7].

I-2-3- مبدأ العمل:

لا يختلف مبدأ العمل كثيراً عن بقية خلايا الوقود غير أن الإلكتروليت هنا يكون ناقل لأيونات الأوكسجين (O^{-2})، ويوضح الشكل (I-2) مبدأ عمل الخلية بالإضافة التفاعل الحادث في كل من المصعد والمهبط. حيث لا يتم تنشيط السيراميك المستخدم في تصنيع الخلايا أيونيا أو كهربائيا حتى تصل إلى درجة حرارة مرتفعة جدا ($1000°C - 600°C$)، يحدث عند المهبط إرجاع جزيئات الأوكسجين إلى أيونات (O^{-2})، ثم تنحل هذه الأخيرة في إلكتروليت الأكسيد الصلب لتنتقل إلى المصعد حيث تؤكسد الوقود، في هذه العملية يحرر الماء بالإضافة الى إلكترونات تسري في الدارة الخارجية للخلية حيث تقوم بعملها، تعاد نفس العملية عند دخول الإلكترونات إلى المهبط مرة أخرى [8].

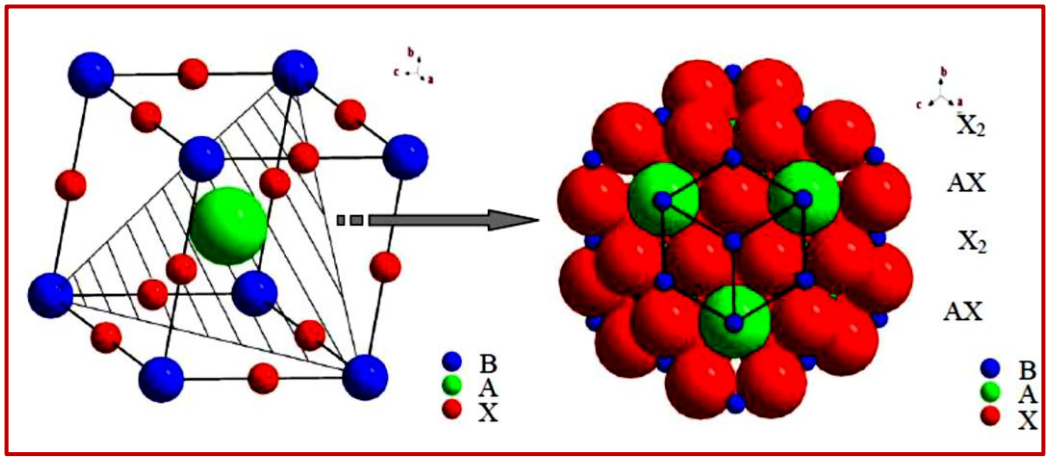


الشكل(I-2): مبدأ عمل خلية وقود الأكسيد الصلب [8,2].

I-3- بنية البروفسكيت:

I-3-1- نبذة تاريخية:

تعتبر البروفسكيتات "Les Pérovskites" إحدى أوسع عائلات الأكاسيد البلورية التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم $CaTiO_3$، فلقد أكتشف هذا الأخير عام 1839م في جبال الأورال بروسيا من طرف العالم غوستاف روز"Gustav Rose" و إكتسبت إسمها من عالم المعادن الروسي ليف ألكسفيش فون بروفسكي "Lev Aleksevich Von Perovski" تكريما له، كما نشر لأول مرة التركيب البلوري لبنية البروفسكيت عام 1945م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم من طرف عالم البلورات الإيرلندي ميغاو "Megaw". وفي النصف الثاني من القرن العشرين وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات. لقد وصفت التركيبة البنيوية لهذه المركبات بالصيغة الكيميائية العامة ABX_3 حيث تمثل A و B كاتيونات و X أنيون. يمكن هذا الأخير أن يكون أحد الأنيونات التالية ($Br^-, F^-, Cl^-, S^{-2}, O^{-2}$)، حيث يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراصة و تتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و X_2 [9]. كما هو موضح في الشكل(I-3).

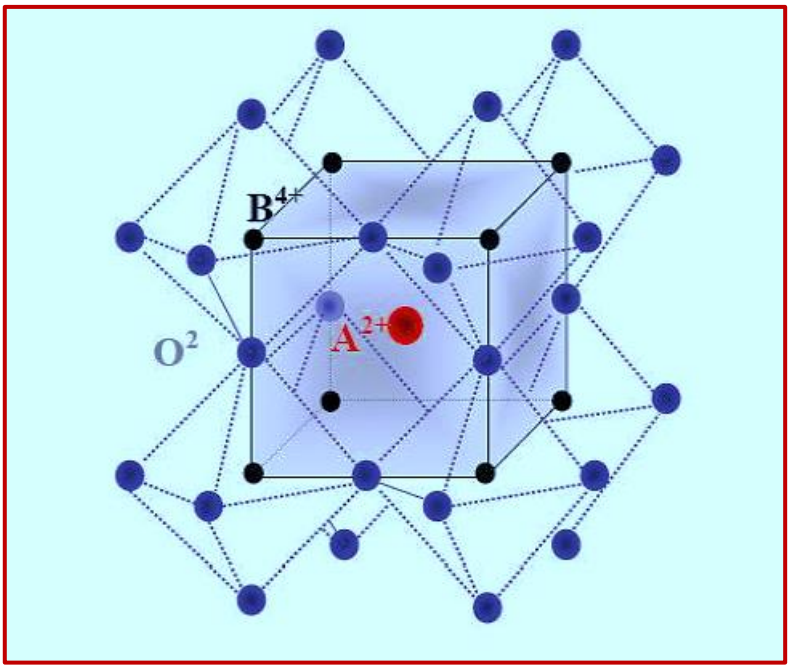


الشكل(I-3): خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X [10].

تشير التقديرات إلى أن أكثر من 50 % من حجم الأرض يتكون من معادن بروفسكيتية، حيث يعتبر هذا النوع من الأكاسيد من الفئات المهمة في كيمياء وفيزياء الحالة الصلبة لأنها قادرة على عرض العديد من الخصائص الهامة من الناحية التكنولوجية كالناقلية الفائقة، العزل الكهربائي والناقلية الأيونية لأيونات الأوكسجين أو الهيدروجين مثلا [1].

I-3-2- وصف بنية البروفسكيت:

يحتوي البروفسكيت المثالي على ترتيب بسيط للغاية من الأيونات حيث توصف بنيته المثالية بالصيغة ABO_3 ذات بنية بلورية مكعبة ($a \approx 4$ Å) وزمرة فضائية Pm3m. وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغر B الذي يمثل فلز رباعي أو خماسي التكافؤ (مشحون إيجابا) موجود في بنية ثماني الوجوه BO_6، يتم توصيل ثمانيات الوجوه ببعضها البعض عن طريق القمم، الكاتيون A الذي يمثل فلز أحادي أو ثنائي التكافؤ(مشحون إيجابا) موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأوكسجين، متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة كما في الشكل(I-4) [11].

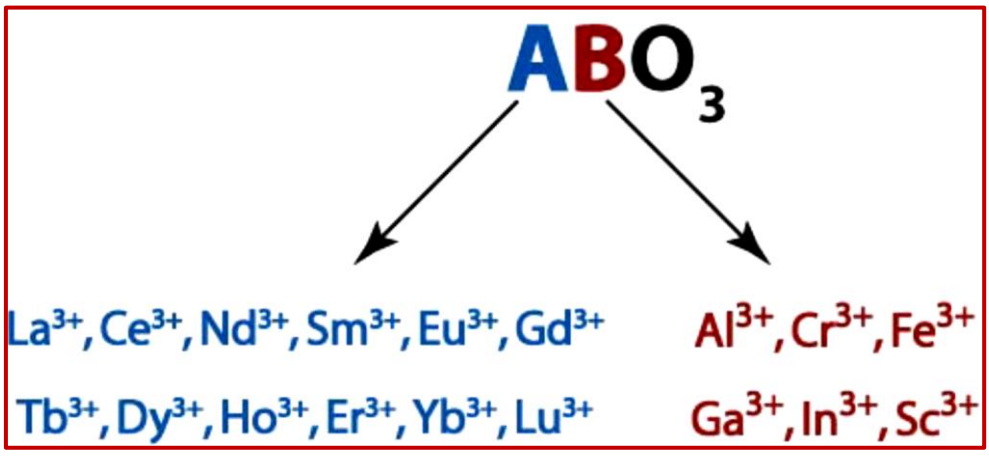


الشكل(I-4): يوضح تشكيل بنية البروفسكيت المثالية ABO_3 [12].

- A هو كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية النادرة يتميز بجوار أقرب (العدد التناسقي) يساوي 12 ذو حجم كبير (أنظر الملحق A).

- B هو أقل حجما من A من المعادن الإنتقالية يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (أنظر الملحق A).

- O هي أنيون أوكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (4 مع A و2 مع B) (أنظر الملحق A) [13]. أنظر الشكل(I-5).



الشكل(I-5): بعض المعادن المميزة للموضعين A وB في بنية البروفسكيت [13].

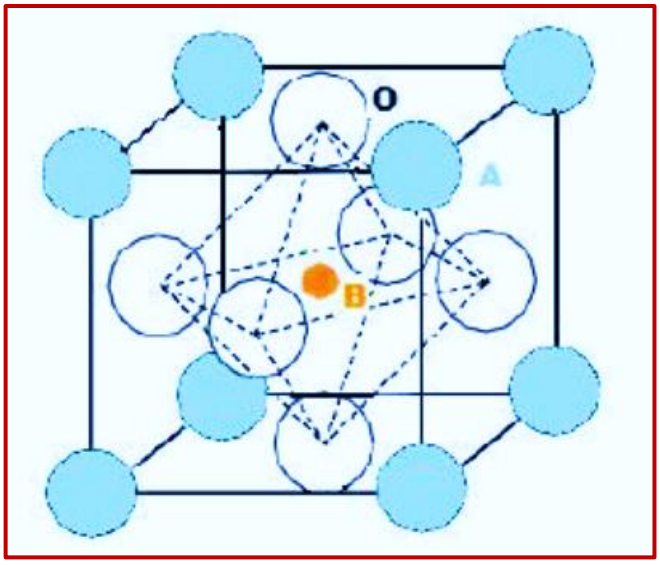
من خلال إختيارنا للمبدأ، هناك طريقتين لوصف البني [13]:

❖ الطريقة 1:

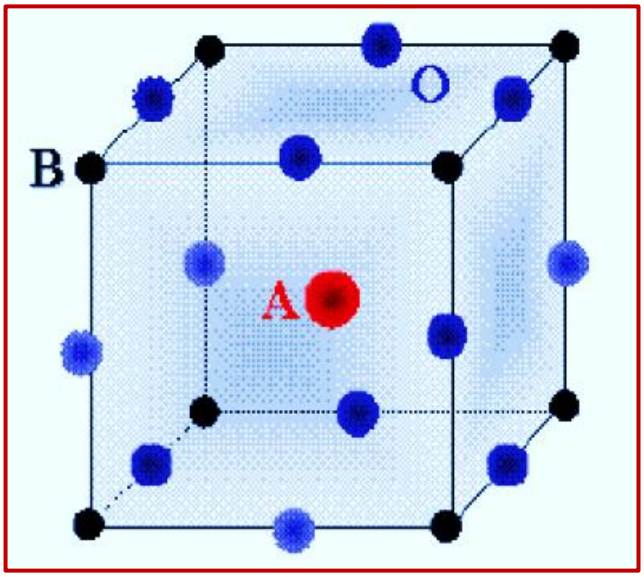
A يكـون فـي مبـدأ المكعـب ذو الموقـع 1a(0,0,0)، B يكـون فـي مركـز المكعـب ذو الموقـع 1b(1/2,1/2,1/2)، و الأوكسجين يكون في منتصف الأوجه في موقع 3d(0,1/2,1/2)، كما هو موضح في الشكل (I-6).

❖ الطريقة 2:

المبدأ ينزاح بشعاع (1/2,1/2,1/2) مما يجعل A ينتقل إلى الموقع 1b(1/2,1/2,1/2)، B ينتقل إلى الموضع 1a(0,0,0)، وذرات الأوكسجين في أنصاف أضلاع المكعب ذات الموقع 3d(1/2,0,0)، كما في الشكل (I-7).



الشكل(I-6): البنية المثالية للبروفسكيت حسب الطريقة 1 [11].



الشكل(I-7): البنية المثالية للبروفسكيت حسب الطريقة 2 [14].

من أجل تشكيل بنية البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية (A^{+m},B^{+n}) أي m و n على التوالي يساوي إلى 6+ و هذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة مع أيونات O^{-2}، وبالتالي تشكل ثلاث أنماط للبروفسكيت و الجدول (I-1) يوضح ذلك، حيث سيوضع الكاتيون الأقل حجما B^{+n} في رؤوس المكعب، وتشغل الأيونات O^{-2} مركز الحواف أما الكاتيون A^{+m} فيكون في مركز المكعب [15,14].

الجدول(I-1): أنماط بنية البروفسكيت [15].

المجموعة	أنواع الأكسدة	أمثلة
I	$A^{+1}B^{+5}O_3$	$NaNbO_3$,$KTaO_3$,$NaTaO_3$
II	$A^{+2}B^{+4}O_3$	$BaTiO_3$,$PbTiO_3$,$SrTiO_3$
III	$A^{+3}B^{+3}O_3$	$YCrO_3$,$LaALO_3$,$YAlO_3$

I-3-3- أنواع بنية البروفسكيت :

واستنادا إلى أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [16]:

❖ **بنيات بروفسكيتية بسيطة:**

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

($BaTiO_3$, $KnBO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$ ...).

❖ **بنيات بروفسكيتية معقدة:**

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

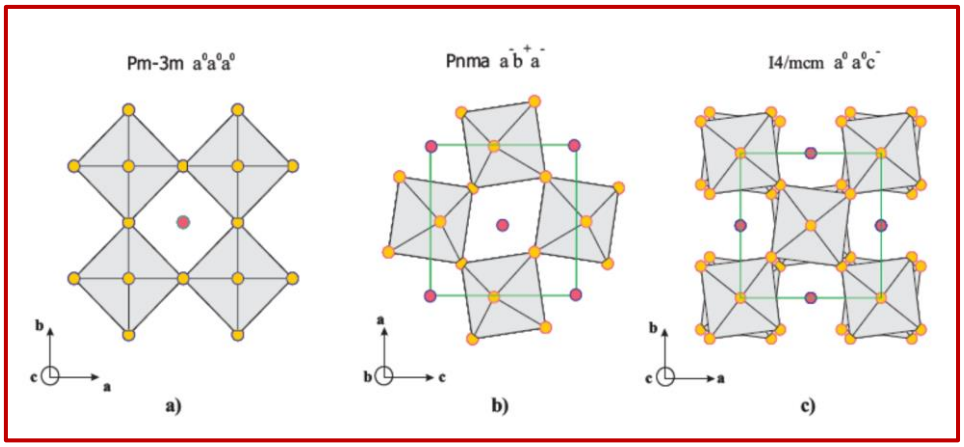
($Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ....).

I-3-4- إستقرار بنية البروفسكيت:

تعتمد استقرار بينة البروفسكيت على ثلاث معاملات مهمة وهي تصنيف Glazer ومعامل التحمل بالإضافة إلى فعل يان- تيلر.

I-3-4-1- تصنيف Glazer:

إقترح "Glazer" سنة 1972م تدوين يسمح بتصنيف جميع دورنات ثماني الوجوه حول المحور في مكعب البروفسكيت، هذا التدوين يصف 23 نظام (أنظر الملحق B) لـ "Tilts" التي درست منذ ذلك الحين أيضا من طرف العالم وود وارد "Wood Ward" ويصف "Titls" عن طريق تحديد دوران ثمانيات الوجوه حول المحاور الثلاثة الممكنة للبروفسكيت المثالي (الشكل(I-8)) [17].



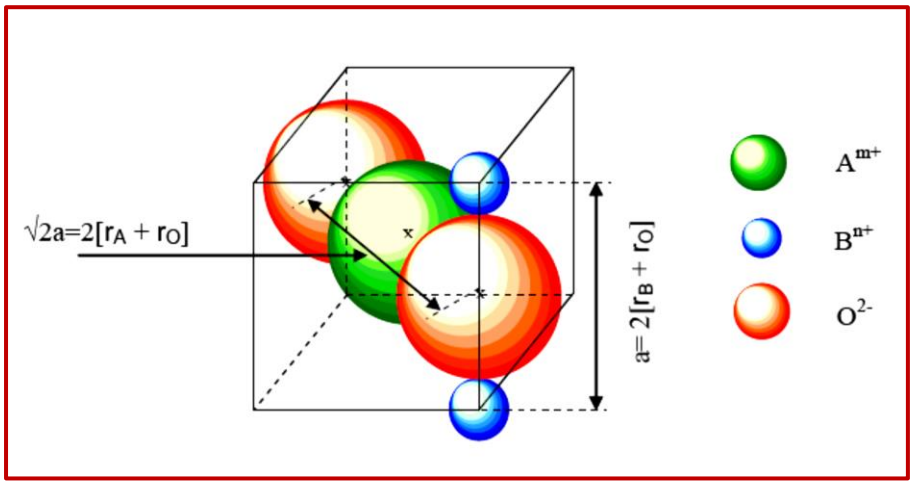
الشكل(I-8): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [17].

- ✓ **$a^0a^0a^0$:** يصف البنية المثالية للبروفسكيت ذو الزمرة الفضائية Pm3m.
- ✓ **$a^-b^+a^-$:** السعة الدورانية حول a و c هي نفسها ولكن مختلفة في b. ودوران ثماني الوجوه المجاورة a و c في الإتجاه المعاكس ومتطابقة في الإتجاه مع b. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية Pnma.
- ✓ **$a^0a^0c^-$:** السعه الكبيرة للتناوب هي صفر علي طول المحور a و b (أي في الطبقة الاساسية)، ولكن هناك استدارة طويلة للمحور الواسع مع اتجاه المحاذاة بين كل طبقة. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية I4/mcm [17].

I-3-4-2- معامل التحمل (Tolerance Factor):

درس غولدشميت "Goldschmidt" استقرار البنيات البروفسكيتية سنة 1928م بإستخدام معايير هندسية. وبما أن البنية البروفسكيتية تتمتع بمرونة عالية وهذه المرونة ينشأ عنها مقدار بعدي خاص بأبعاد الخلية يسمى معامل التحمل t. عرّفه غولدشميت على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية [10].

يمكن تعريفه أيضا على انه درجة من عدم التوافق بين الطبقات AO و BO_2 على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار لتحمل الأيونات أولا من قبل البروفسكيت (الشكل(I-9)) [17].



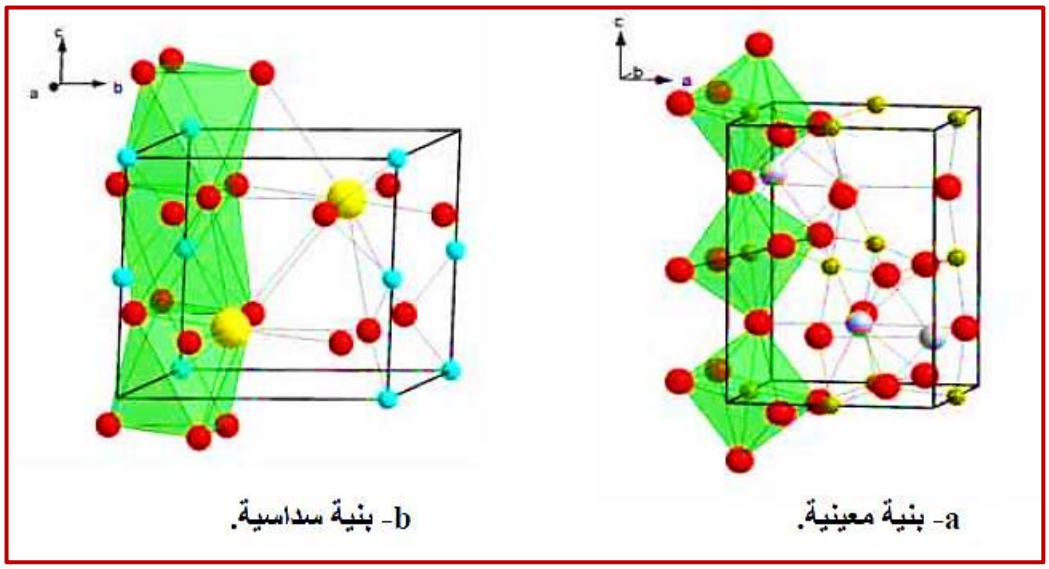
الشكل(I-9): أبعاد بنية البروفسكيت المكعبة ABO_3 [10].

كما في الشكل نتحصل على علاقة معامل التحمل بالصيغة التالية:

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

حيث t يميز التوافق بين الطبقات "OA" و "OB". و r_A و r_B و r_O أنصاف أقطار الذرات O,B,A على التوالي.

تمتلك البنية البروفسكتية في الحالة المستقرة معامل تحمل محصور بين $0.75 < t < 1.02$، حيث أن إنخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية كما هو موضح في الشكل(10-I) الذي يمثل تشوهات بنية البروفسكيت [9].



الشكل(10-I): تشوهات بنية البروفسكيت [13].

بشكل عام الخلية المكعبة تخضع لتشوهات وانخفاض في التناظر البلوري لقيم أقل من معامل التحمل t والجدول(2-I) يعطي معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية.

الجدول(2-I): معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية [18].

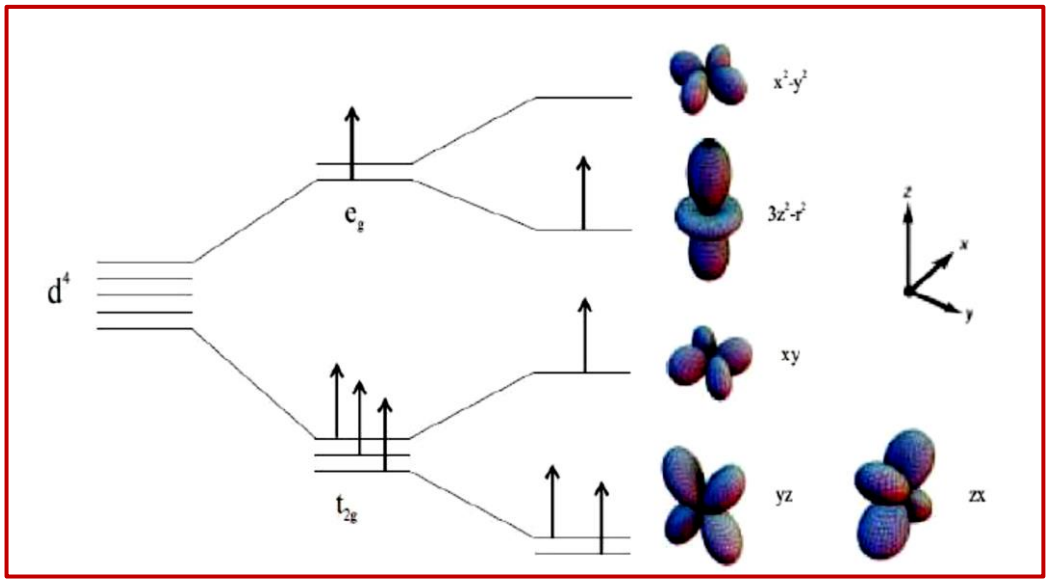
t < 0.75	0.75 < t < 1.06			t < 1.06
	0.75 < t < 0.95	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	
الألمينيت (ilmenite)	تشوه متوازي المستطيلات (orthorhombic Distortion)	تشوه النظام المعيني (rhomboedric Distrotion)	مكعبة (Cubic)	سداسية (Hexagonal)

I-3-4-3- فعل يان-تيلر (Jahn-Teller effect):

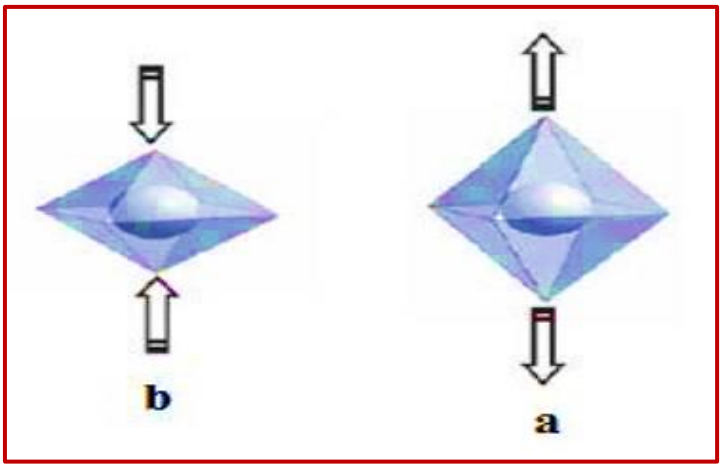
عرف العالمان آرثر هيرمان يان وادوارد تيلر أن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانيات الأسطح BO_6، وهذا التأثير يسمى بفعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect)، حيث أن هذا التأثير يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات B) مع الأوكسجين المحيط بها. كما يمكن أن نعرفه بالنظرية التالية: "كل جزيء غير خطي، لا يمكن لحالته الالكترونية أن يكون لها انحلال في الحالة المستقرة".

تتموضع الكاتيونات B في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3d إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات ذرية (d_{yz}،d_{xz}،d_{xy}،d_{x2-y2}،d_{z2})، 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 (d_{xy}،d_{xz}،d_{yz})، ويتكون E_g من أوربيتالين إثنين (d_{x2-y2}،d_{z2}). و كذلك تكون الطاقة الناتجة من المدارات T_{2g} منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات E_g.

ويتواجد فعل يان- تيلر في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الالكترونات وحالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، حيث يؤدي هذا التأثير إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في T_{2g} و E_g، وينص هذا التأثير على أن: "لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر و الطاقة في النظام"، و هذا يتم بالإستناد إلى الإلكترونات في الطبقة 3d للكاتيونات B. وبالإضافة إلى ذلك فإن مستويات الأوربيتالات T_{2g} و E_g تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة والتقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (I-11) وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو إنضغاط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B كما تم الذكر آنفا والشكل (I-12) يوضح ذلك [20,19,17].



الشكل(I-11): إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان- تيلر(J-T) [17].



الشكل(I-12): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a) الإستطالة و (b)الضغط [9].

I-3-5- الخصائص الفيزيائية لمركب البروفسكيت ومشتقاته:

منذ إكتشاف الأكاسيد البروفسكيتية ABO_3 ركزت العديد من الأبحاث العلمية عليها، تتجلى أهمية هذه المركبات من خلال ثماني الأسطح BO_6 لأن أغلبية الأيونات A من العناصر القلوية أو الترابية النادرة لكون هذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطيسية، فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص النقل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الإلكتروني للأيون B، وبالتالي يمكن إعتبار المركب $SrTiO_3$ عازل لأن المعدن Ti لا يملك أي إلكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة) على عكس المعدنين Ni و Cu اللذين يملكان إلكترونات في عصابة النقل، وبالتالي تجعل المركبات $LaNiO_3$ و$LaCuO_3$ مواد ناقلة، كذلك فإن البروفسكيت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات كما هو موضح في الجدول (I-3) [21].

الجدول(I-3): خواص بعض المركبات البروفسكيتية والتطبيقات الممكنة لها [21].

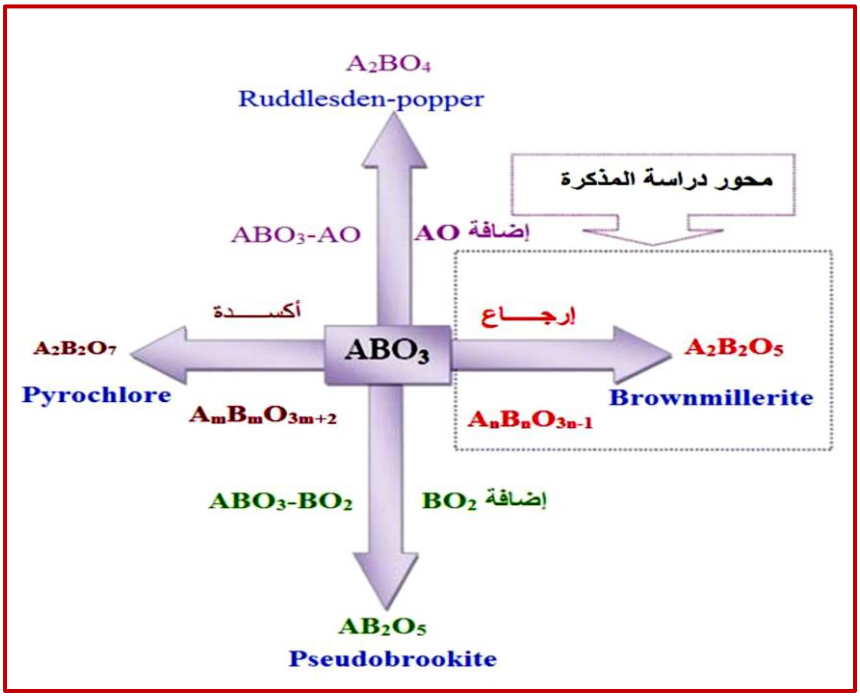
المركب	الخصائص الفيزيائية	التطبيقات
$CaTiO_3$	عازل	أمواج الميكروويف
$BaTiO_3$	فيروكهربائي	ذاكرة الكمبيوتر(RAM)
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	بييزوكهربائي (كهروظغطي)	المجسات
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$	شبه ناقل	أشباه النواقل
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-x}$	ناقلية فائقة	كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية
$(Ln,Sr)\ CaO_{3-x}$	الناقلية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

من أهم الخصائص المذكورة في الجدول (I-3) الخاصية الفيروكهربائي للمركب $BaTiO_3$ وتعني إحتفاظ البلور بخاصية الإستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد. يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل t بقيمة 1.06 لأن الأيون Ti^{+4} إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الأسطح، لذلك سوف يتراخى نحو خمسة أيونات أوكسجين في المجسم الثماني و تخضع كل الأيونات Ti^{+4} المجاورة لهذا الفعل، و بناء على ذلك سيتم تشكيل لثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي. وتعد الفيروكهربائية خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي [21-23].

ويظهر كذلك من خلال الجدول (I-3) خاصية النقل الأيوني خاصة لأيونات الأوكسجين، وتعد مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود والأغشية النفوذة للأوكسجين. فعلى سبيل المثال يعتبر المشتق البروفسكيتي $BaInO_{2.5}$ ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها إمكانية النقل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [24,21].

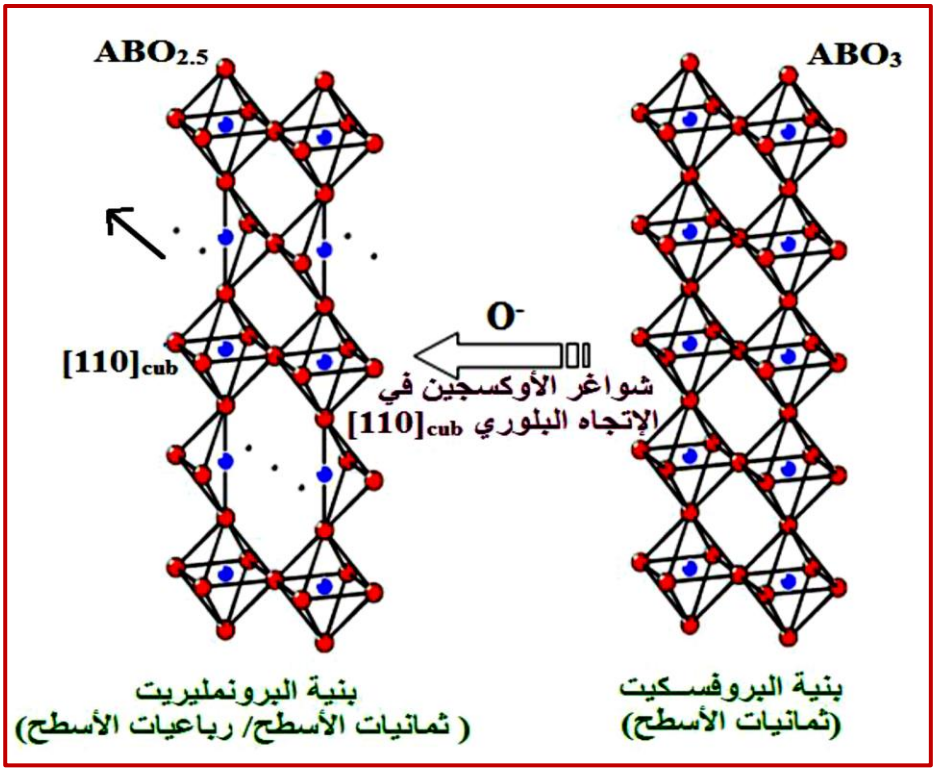
I-3-6- المشتقات البروفسكتية:

للبروفسكيت عدة مشتقات بفضل مرونة بنيتها، بالإضافة إلى عدم تجانسها ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل(I-13)، فعند إضافة AO إلى البنية البروفسكتية تتحول إلى الطور A_2BO_4 مثل Ruddlesden-popper. أما عند إضافة BO_2 فينتج عنهما الطور AB_2O_5 وكمثال على ذلك Pseudobrookite، والأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغير محتوى الأوكسجين من خلال عملية الأكسدة والإرجاع وهي 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 المذكرة [25].



الشكل(I-13): مشتقات البنية البروفسكيتية [24].

يقصد بالطور 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 (I-14) [27,26].



الشكل(I-14): إشتقاق بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ عن طريق إحداث شواغر أوكسجين في الإتجاه البلوري $[110]_{cub}$ لبنية البروفسكيتة [26].

I-4- بنية البراونمليريت:

I-4-1- نبذة تاريخية:

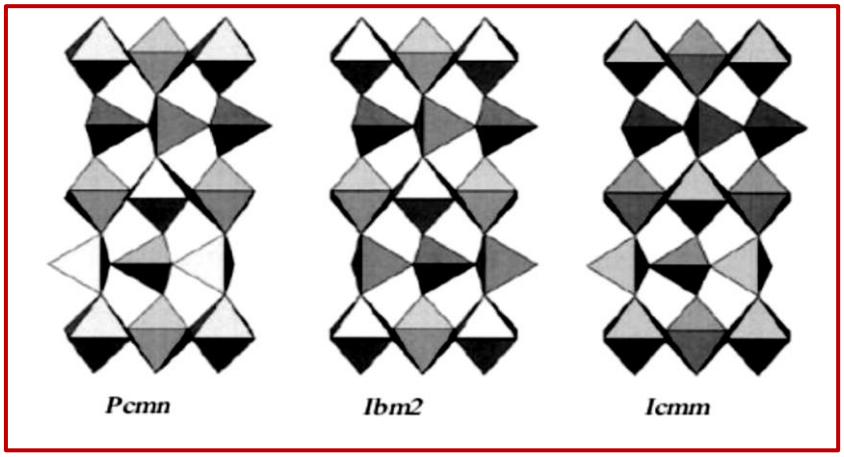
سميت بنية البراونمليريت بهذا الاسم نسبة إلى العالم براونمليرBrownmiller" " الذي اكتشفها عام 1928م برفقة العالمين هانسن "Hansen" و بوق "Bogue" عندما قاما بأول دراسة على المركبات التالية: $4CaO$، Al_2O_3، Fe_2O_3، حيث تمكنا من إثبات أن الهيكل العام للبروانمليريت هو $A_2B_2O_5$ [28].

I-4-2- وصف بنية البراونمليريت:

تنبثق بنية البراونمليريت $A_2B_2O_5$ من بنية البروفسكيت ABO_3 وذلك من خلال إزالة $1/3$ أيونات الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجه (0k0) في خطوط موازية للمحور c (c<a<b). هذه الثغرات تشكل مسارات الهجرة أحادي البعد من الأيونات في طبقات رباعي السطوح كما يوضحه الشكل (I-14)، يمكن أن تسهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأوكسجين [10].

بينت البحوث العلمية الجارية في علم البلورات أن هذه المركبات تتبلور في الزمرة الفضائية Imma، إلا أن الدراسات الحقيقية الأولى في علم البلورات بواسطة إنعراج الأشعة السينية التي حققت من طرف العالم برتوت "Bertaut" على بلورة أحادية لقيت غموضا في إيجاد الحلول البنيوية، وبإستعمال الطريقة الإحصائية حددت هذه الأخيرة وأثبتت أنها تحقق الشرط h+k+l=2n+1 التي تنتمي إلى شبكة برافي من النوع P وهي الزمرة الفضائية Pnma [26].

لوصف البنية إستخدام العالم برتوت "Bertaut" وزملاؤه الزمرة الفضائية Pcmn لإستخلاص التركيب البلوري، وفي وقت لاحق بإستخدام الزمرة الفضائية Ibm2 (Centrosymmetric) من قبل العالم "Colville" وزملاؤه، من خلال هاتين الدراستين هناك نتائج متضاربة في التماثل، حيث تختلف الزمرتان Pcmn و Ibm2 في ترتيب السلسلة في رباعيات السطوح. ومن الممكن إضافة تناظر ثالث وهي الزمرة الفضائية Icmm. من خلال هذه الأخيرة سيتم ربط السلاسل رباعيات السطوح عشوائيا [10]، وهذا ما يوضحه الشكل (I-15).

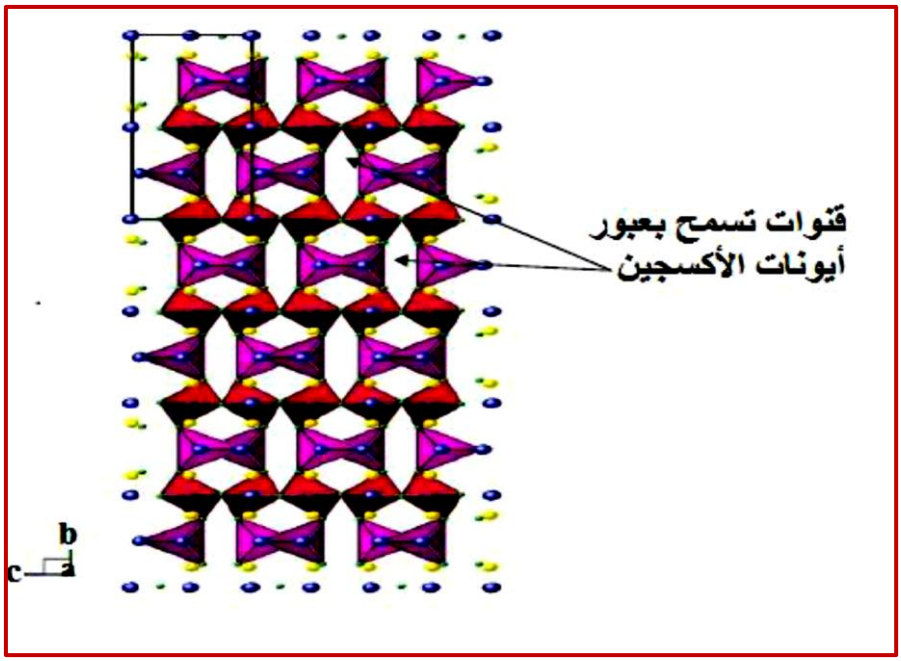


الشكل(I-15): الزمر الفضائية الممكنة للبراونمليريت [10].

I-5- الناقلية (الموصلية) الأيونية:

تعتبر الناقلية الأيونية خاصية مهمة للمواد الصلبة حيث يحدث فيها تدفق للتيار من خلال حركة أيونات الأكسيد عبر الشبكة البلورية نتيجة قفزها بتنشيط حراري من موقع معين داخل الشبكة إلى موقع آخر مع إنجراف مفروض في إتجاه الحقل الكهربائي، ومن هنا يتوضح أن الموصلية الأيونية تعتمد على شدة الحرارة، بحيث في درجات الحرارة العالية يمكن أن تكون قريبة من $1S.cm^{-1}$ وهي تضاهي قيم الناقلية الأيونية الموجودة في إلكتروليت السائل [25].

لزيادة كفاءة خلايا (SOFC) يجب إيجاد أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين عند درجات حرارة معتدلة، فمن الواضح أنه لابد أن تحوي بلورة الأكسيد الصلب على مواقع غير مشغولة مساوية لتلك المواقع التي تحتلها أيونات الأوكسجين في الشبكة. فالبروفيسكيتات المنقوصة الأوكسجين (البراونمليريت) يمكنها أن تنقل الأيونات من مكان إلى آخر وذلك من خلال إحتوائها على أماكن شاغرة كما هو موضح في الشكل (I-16) [24].



الشكل(I-16): شكل توضيحي لأماكن عبور أيونات الأوكسجين+ (O^{-2}) في البراونمليريت [24].

تعتمد خاصية الناقلية الأيونية التي تتمتع بها هذه المركبات أساسا على حجم الأيونات والفجوات التي تنتقل عبرها، لكن يبقى السؤال عن كيفية مرور أيونات الأوكسجين عبر الشبكة البلورية لمركبات البروانمليريت، يوجد ثلاث إحتمالات موضحة ومؤيدة من طرف أصحاب الإختصاص لتفسير هذه الظاهرة وهي:

✓ **الإحتمال الأول:**

وجود قنوات داخل البنية البلورية تسمح بالنقل الأيوني مثل حالة مركبات البروانمليريت.

✓ **الإحتمال الثاني:**

إمكانية النقل الأيوني داخل البنية البلورية من خلال الفجوات الموجودة بين الحبيبات أي حدود الحبيبات (Les joints de grains) [8].

✓ **الإحتمال الثالث:**

لا وجود لقنوات، ويتم الانتقال عند ارتفاع درجة الحرارة، وينتقل أيون الأوكسجين الأول ليصطدم بأيون أوكسجين آخر فيطرده ويأخذ مكانه وهكذا...، إلى أن يخرج أيون الأوكسجين الأخير ويكون بذلك قد تم النقل الأيوني [29].

وفي الفترة الأخيرة قام الباحثون بتحضير مواد جديدة ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين من فئة البروانمليريت تعرف بأكاسيد ذات الناقلية العالية للأيونات من خلال معايير خاصة، نذكر على سبيل المثال المركبات التالية: $Sr_2Sc_{1.3}Al_{0.7}O_5$، $Ba_2In_2O_5$ التي تملك ناقلية $55.10^{-3}S.cm^{-1}$، $1.10^{-3}S.cm^{-1}$ على الترتيب عند درجة حرارة 700°C [30].

I-6- خلاصة الفصل الأول:

إن خلية الأكسيد الصلب (SOFC) من أهم أنواع خلايا الوقود لذلك تم التطرق في بداية الفصل إلى تعريفها ومبدأ عملها. ومن بين البنيات المستخدمة والتي تدخل في صنع الإلكتروليت هي بنية البراونمليريت المشتقة من بنية البروفسكيت وذلك بإزالة $1/3$ أيونات الأوكسجين في الطبقة من ثماني الأوجه وبالتالي تتشكل منها قنوات (فجوات) تسمح بالنقل الأيوني والذي يعد ميزة هذه المركبات.

سنحاول في الفصل الموالي دراسة طريقة إنعراج الأشعة السينية حيث أنها تعد من أبرز الطرق التجريبية التي تسمح بتحديد البنى البلورية للمركبات.

قائمة مراجع الفصل الأول

[1] ي. فـائزي، "دراسـة خصـائص الفيزيـاء-إيكولوجيـة لمركبـات البراونمليريـت $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ $(0<x\leq 0.3)$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2019).

[2] ل. صبتي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.5+\delta}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2019).

[3] A. B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and sustainable energy reviews 6, 433–455 (2002).

[4] https://mypages.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm

[5] Mr. M. Ferkhi," Elaboration, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O($Ln_xM_yO_z$) et étude électrochimique", Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, Algerie (2010).

[6] T. Alleau, La Pile SOFC, Mémento de l'hydrogène, Fiche 5.2.6 (2019).

[7] ر. شويرفات، ن. بن علي، "خلايا الوقود: طاقة المستقبل"، مذكرة ليسانس، جامعة الوادي، الجزائر (2011).

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

[9] س. برحومة، ن. حومدي، "دراسة البنية البلورية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2017).

[10] M. S. MAHBOUB, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composes $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ (δ= 0, 0.5)", Thèse de doctorat, Universite Mentouri-Constantine , Algérie (2012).

[11] H. Menasra, "Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:$Pb_{0.95}(La_{1-z}Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}Sb_{1/3})_{0.5}]O_3$", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, Algérie (2015).

[12] Mr. Mose N Collins Omiti, "Contribution à l'étude physico chimique de BT, BZ et BZT", Mémoire de Magistère, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah-Alger, Algérie (2015).

[13] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018).

[14] م. وئام عبدالقادر عقاد، أ. د. ابراهيم إسماعيل، أ. د. عدنان كودلأ، تفاصيل تشكل تيتانات السترونسيوم بطريقة الاصطناع الصلب، مجلة جامعة البعث، المجلد 38 العدد 17، 11-27 (2016).

[15] Mme kharief Amel, "Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x\,[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$", Mémoire de Magistère, Universite Mentouri - Constantine, Algérie (2012).

[16]ع. سويد، "دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ من أجل: x= 0.25 - 0.5"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، الجزائر (2018).

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

[18] M. Lamrani, N. Amaouz, "Synthèse et caractérisation de matériaux dialectriques a Structure Perovskite complexe de Type $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_3$ (A=Sr, B=Zr,..)", Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri -Tizi-Ouzou, Algérie (2011).

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

[20] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: proprieties structurales et électroniques de l'interface $LaAlO_3/SrTiO_3$", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (2010).

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

[22] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge and S. W. Cbeong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, J. Phys. Chem. 97, 2368-2377 (1993).

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

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

[25] 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).

[26] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de $SrCoO_{2.5+\delta}$ et $La_2CoO_{4.0+\delta}$ étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", Thèse de doctorat, Université de Rennes1, France (2003).

[27] P. Berastegui, S. -G. Eriksson, and S. Hull, Neutron diffraction study of the Temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$, Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, pp. 303–314 (1999).

[28] W. C. Hansen, L. T. Brownmiller and R. H. Bogue, Studies on the system calcium oxide-alumina-ferric oxide, J. Am. Chem. Soc. 50(2), 396-406, (1928).

[29] S.J. Skinner and J. A. Kilner, Oxygen ion conductors, materialstoday, 6(3), PP 30-37 (2003).

[30] M. Ceretti, "Formation de couches infinies de $SrFeO_2$ par la méthode cah_2, étude du mécanisme réactionnel par diffraction de neutrons", Université de Rennes, France 1 – 263, 74205 – 35042 (2010).

الفصل الثاني

إنعراج الأشعة السينية على البلورات

II-1- مقدمة:

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

مع تعدد تلك الطرق والتقنيات المكتشفة، إلا أن تقنية انعراج (حيود) الأشعة السينية تعد من أهمها في تحديد الخواص البلورية، حيث ساهمت سواء بالأبحاث التي جرت حولها، أو بتلك التي جرت بواسطتها في حل العديد من المشاكل التي واجهها العلم. فمن خلالها أصبح بإمكان العلماء والباحثين وصف الجسم البلوري من وجهة النظر الكيميائية، كتحديد الروابط بين الذرات والجزيئات وإيجاد كل أبعاد البلورة. وبذلك أصبح المجال مفتوحا أمامهم في دراسة الجسم الصلب لربط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الصلبة ببنيتها البلورية [3,2].

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى لمحة تاريخية عن الأشعة السينية، وكذلك سيتم تبيين طبيعتها وطرق انتاجها، إضافة إلى ذلك انعراجها من البلورات وختاما بالحديث عن الطرق التجريبية لتسجيل شكل الانعراج.

II-2- الأشعة السينية:

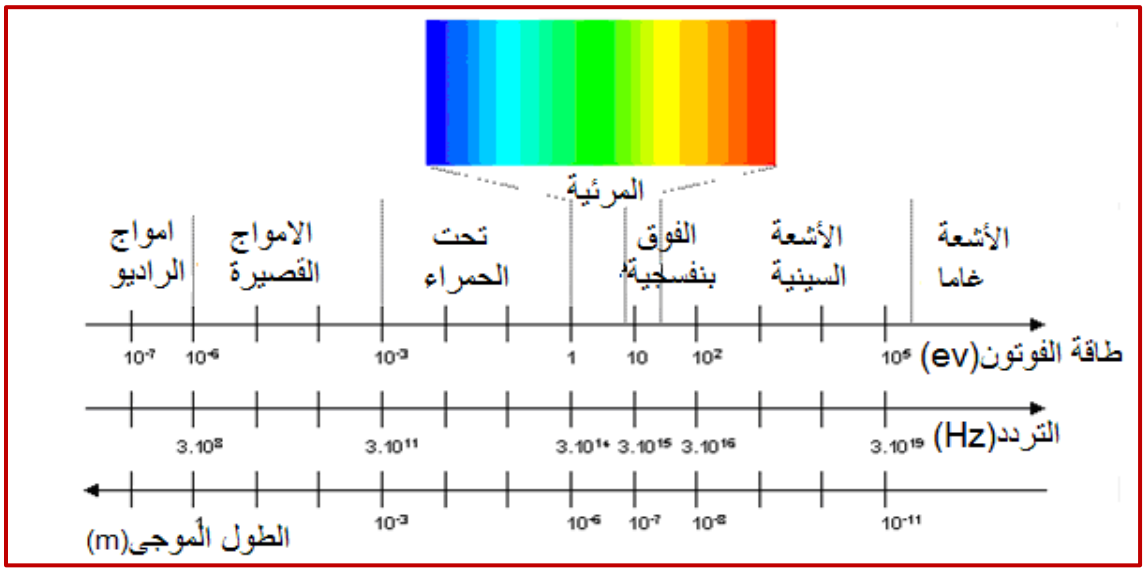
II-2-1- لمحة تاريخية:

في عام 1895 قام أستاذ الفيزياء ويلهالم رونتغن (Wilhelm Rontgen) في فورتسبورغ في ألمانيا بتجربته التاريخية التي كان يسعى من ورائها إلى دراسة الأشعة المهبطية ومعرفة طبيعتها (الفلورة) وقام بتغطية الأنبوبة بالورق الأسود، واستطاعت عينا رونتغن بشيء من الدهشة رؤية لوحة معدنية موجودة على مسافة غير بعيدة من أنبوبة، وقد أصبحت شديدة اللمعان، واستنتج بأن الأنبوبة تبعث إشعاعا غير مرئي اخترقت الأجسام، وسماها بالأشعة X [4].

أعطى له هذا الاكتشاف العلمي شهرة كبيرة، فتطورت الأبحاث حول استعمال هذه الأشعة، حيث كانت أولى تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات، وهذا نظرا لما تحمله الأشعة السينية من خصائص فقصر طول الموجة الذي يوازي تقريبا قطر الذرة من ناحية، والمسافة بين الذرات المتواجدة في المادة الصلبة من ناحية أخرى، وأصبح بإمكان العلماء والمجربين تحديد كل الأبعاد التي تتعلق بالبلورات من أبعاده زوايا وزمر فضائية...الخ بعدما كان ذلك غير متاح إلا شكليا فقط. وفي عام 1912 قدم فون لاوي (Van Laue) مقالة بعنوان: "طريقة جديدة لتحليل المواد الكيميائية "، وأشار هنا إلى أن: "... كل مادة بلورية تعطي نمطا، ودائما نفس المادة البلورية تعطي نفس النمط، وفي خليط من المواد تنتج كل واحدة نمطها بشكل مستقل عن الآخرين"، إذن فبواسطة هذه التقنية يمكن معرفة العديد من البنيات البلورية للمواد الصلبة المجهولة والتي نحتاجها في مختلف الاستثمارات الصناعية، فهي تساعد على حل بعض المشاكل التي تعترضنا كما هو الحال في مشكل نقل ايونات الأوكسجين في مركب البراونمليريت [5].

II-2-2- طبيعة الأشعة السينية:

للأشعة السينية نفس طبيعة الضوء فهي في الأساس أمواج كهرومغناطيسية وتنساب بين نطاق يمتد بين الأشعة غاما العالية الطاقة وفوق البنفسجية الأقل طاقة بالتالي فهي أشعة غير مرئية ترددها كبير وطول موجتها صغير ويعبر عنه بالأنغشتروم (Å) [6]، وتجدر الإشارة إلى أن كل ما قيل حول إزداوجية طبيعة الضوء (موجة- جسيم) يبقى صحيحا في ميدان الأشعة السينية. فالأشعة X إشعاعات محصورة بين 0.1 Å و 100 Å تقريبا كما هو موضح في الشكل (II-1).



الشكل(II-1): الاشعة السينية في سلم الأطوال الموجية [7].

تملك الأشعة السينية أساسا طبيعة مشتركة تميزها في تفاعلاتها مع المادة، فالوسيط الذي يخص كلا منها: طول الموجة أو الطاقة E للفوتون الذي هو جسيم ذو كتلة معدومة وغير مشحون، ينتقل بسرعة الضوء وينقل كمية طاقة مكممة E.

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

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

حيث:

- h: ثابت بلانك $(h = 6.626.10^{-34}\ j.s)$

- C: سرعة الضوء $(C = 3.10^{8}\ m/s)$.

- λ: الطول الموجي (m).

وبإدخال القيم العددية نحصل على علاقة بسيطة بين الطاقة والطول الموجي [8].

$$E(ev) = {}^{12398}/_{\lambda(Å)} \qquad \textbf{(2-II)}$$

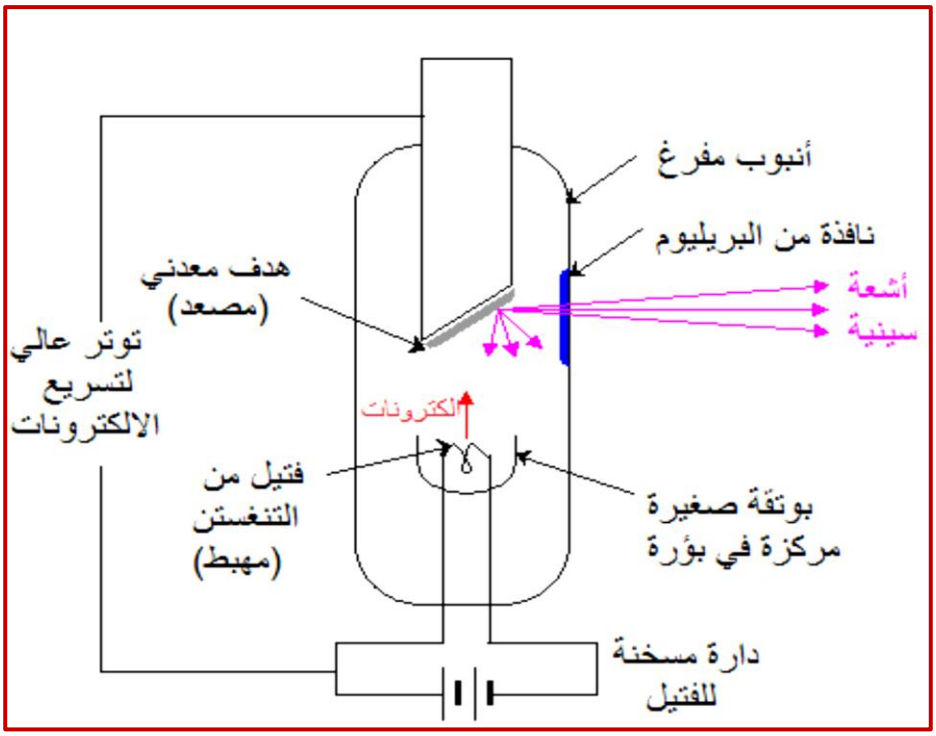
حيث يتراوح الطول الموجي لأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5Å إلى 2.5Å [9].

II-2-3- طرق إنتاج الأشعة السينية:

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

تولد الأشعة السينية بواسطة قصف مادة هدف معين عن طريق إلكترونات سريعة جدا داخل أنبوب الأشعة السينية، حيث عند تسخين فتيل من التنغستن بدرجات حرارة عالية يؤدي هذا إلى تحرير إلكترونات والتي تنجذب بدورها 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 كما هو موضح في الشكل (2-II) [10].

نسبة للعالم وليام كوليدج الذي قام بتصنيعه أطلق على الأنبوب المسؤول عن إنتاج الأشعة السينية بـ: أنبوب كوليدج [10].

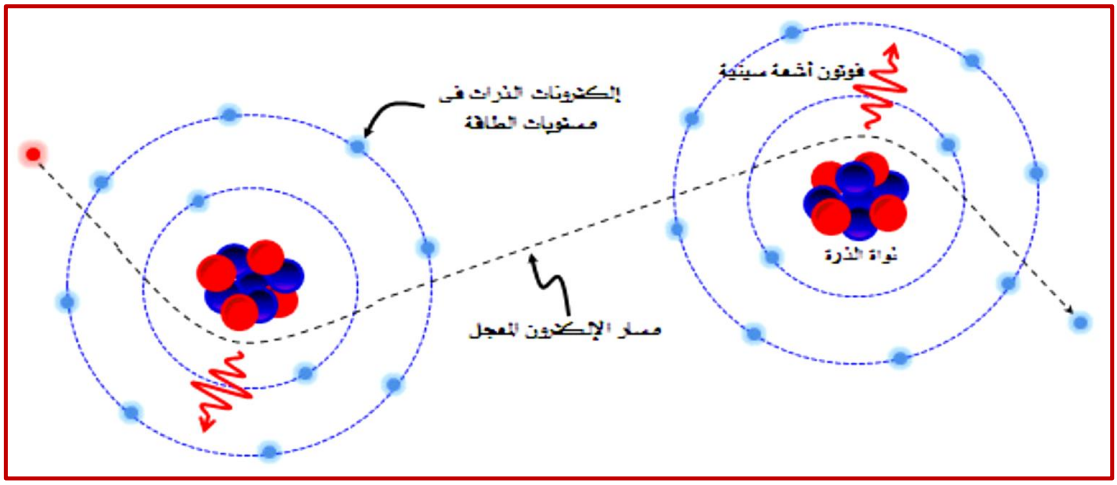


الشكل(2-II): أنبوبة كوليدج [7].

II-2-3-2- إنتاج الأشعة السينية من المادة:

❖ الطيف المستمر:

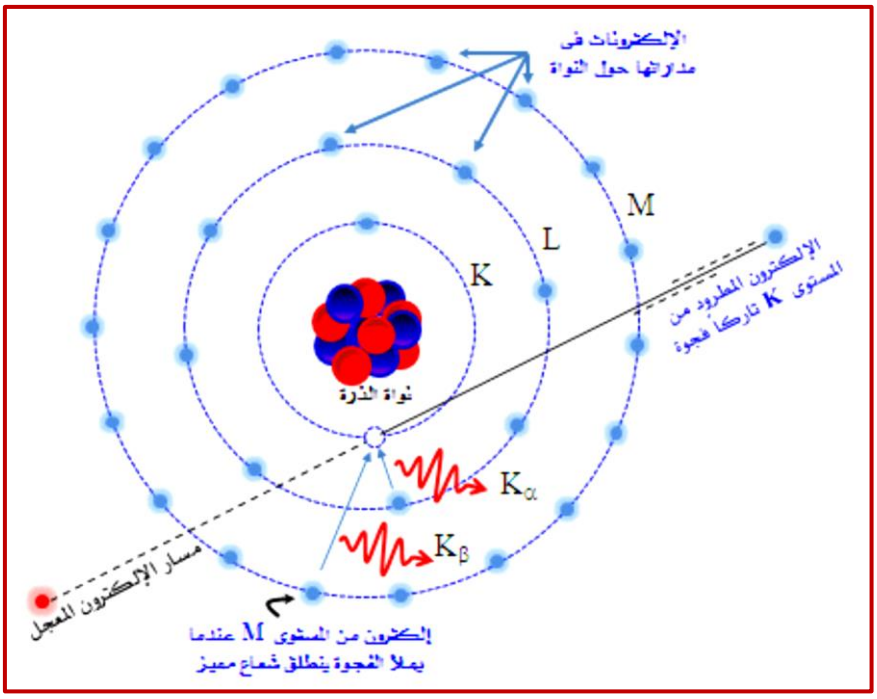
يتم إنتاج الأشعة السينية المستمرة (الطيف المستمر) عندما يحدث تفاعل بين الإلكترونات المسرعة مع المجال الكهربائي حول أنوية ذرات مادة الهدف. فينتج عنه انحراف مفاجئ لمسار الإلكترون، وفقد جزء من طاقته أو كل طاقته بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية الفرملة (الكبح) كما هو موضح في الشكل (3-II). والطاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ على شكل موجات كهرومغناطيسية طبقا 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 أوكلها، 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 بـ "الأشعة السينية المستمرة" [11].



الشكل(3-II): رسم توضيحي للطيف المستمر[12].

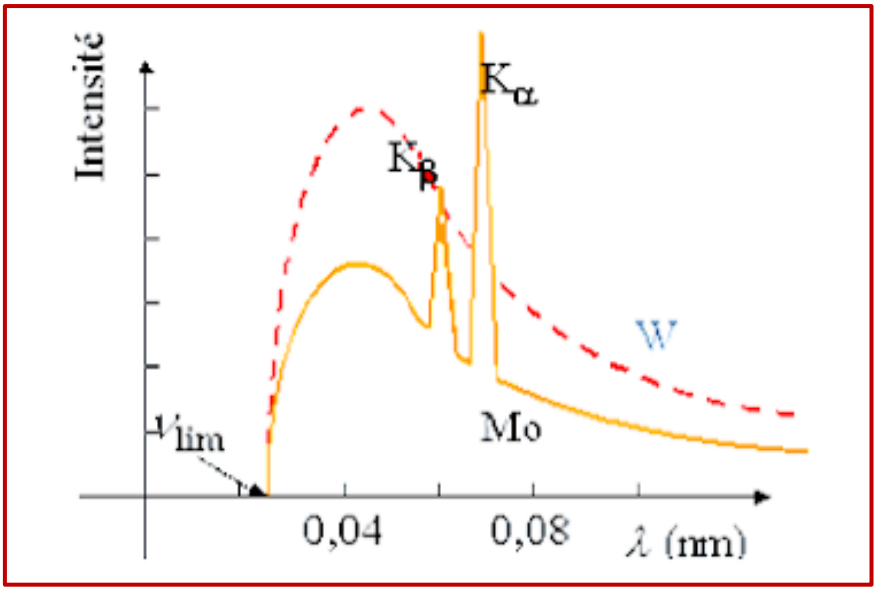
❖ الطيف المميز:

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطي لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات طاقاتها الذرية. حيث يكون لحزمة الالكترونات المسرعة ما يكفي من الطاقة لجعل الإلكترونات التي تشغل المدارات الداخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى كما في الشكل (4-II)، و تعود بعدها تلك الالكترونات إلى الحالة المستقرة، يصاحب هذا إنبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة ويشمل هذا الطيف المميز للأشعة السينية مجموعة من الخطوط تسمى بسلسلة من الحروف K , L , M ...الخ، تأخذ أطوال موجية محددة وخاصة بكل عنصر [12].



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

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



الشكل(II-5): التوزيع الطيفي للأشعة السينية [13].

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

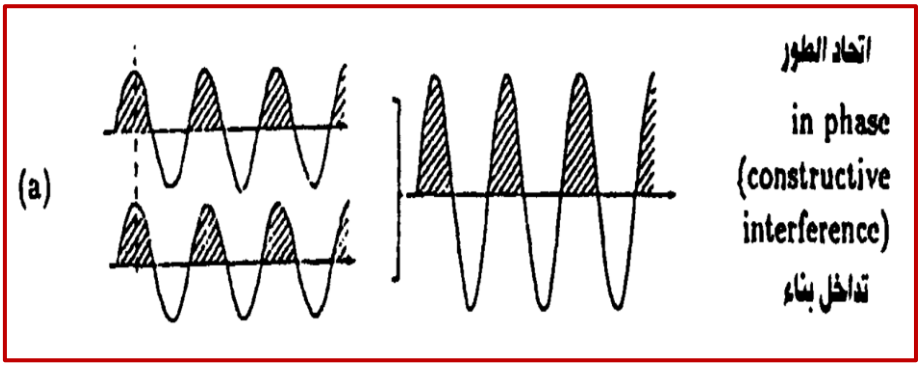
المصعد (الهدف)			الطول الموجي Å			الجهد المشرفي V
		Z	K_{α_2} - K_{α_1}	K_β	K limit	/volt
Chromium	الكروم	24	2.2935 - 2.2896	2.0848	2.070	5950
Iron	الحديد	26	1.9399 - 1.9360	1.7565	1.743	7100
Cobalt	الكوبالت	27	1.7928 - 1.7889	1.6208	1.608	7700
Nickel	النيكل	28	1.6616 - 1.6578	1.5001	1.488	8300
Copper	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

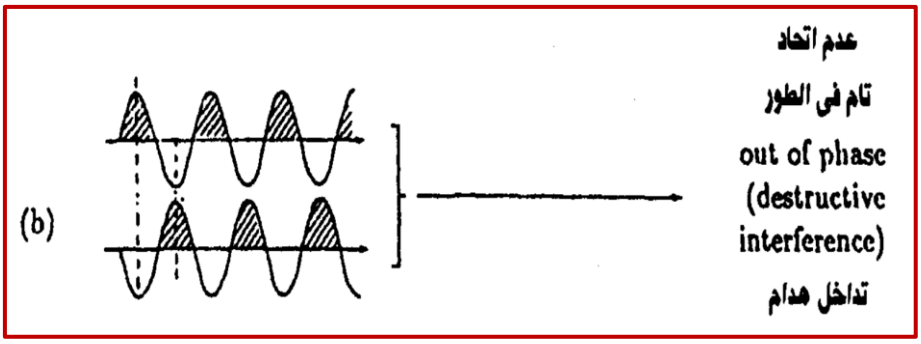
II-3- انعراج الأشعة السينية على البلورات:

يظهر تطبيق الأشعة السينية في كثير من المجالات العلمية منها علم البلورات. ساعد دراسة طيف إمتصاصها في المادة على جعل الأشعة السينية طريقة لكشف العناصر الداخلة في تركيب المواد المختلفة وتحليلها. في علم دراسة العناصر الصلبة أستخدم إنعراج الأشعة السينية في توضيح وجود تناظر معين في بعض أنواع الجوامد (البلورات) وكانت البداية لدراسة التركيب البلوري للمادة. ويعتبر التحليل بواسطة (XRD) من الطرق المتطورة والمتقدمة والتي تستخدم في التحليل المعدني لشكل العينة [14].

II-3-1- مفهوم الإنعراج:

يعرف الانعراج (الحيود) على أنه ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وأبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج، وهي عبارة عن زجاج أملس يوضع فيها خطوط من معدن النحاس، حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات مقدارها d وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة، مرتين، 3 مرات أو عدد كامل (طبيعي) من الطول الموجي فإن التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة والشكل (II-6) يوضح ذلك [15].

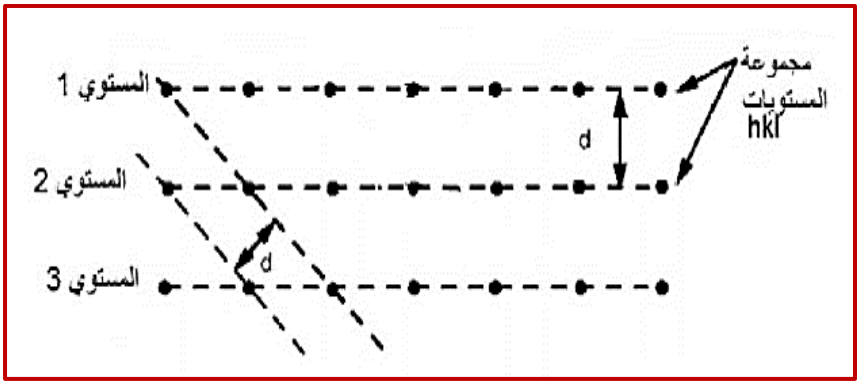




الشكل(II-6): التداخل البناء والتداخل الهدام [1].

II-2-3- 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، وتتمثل على شكل مجموعات من المستويات الذرية المتوازية ومتباعدة بمسافة متساوية (و يرمز لها ب d_{hkl}) وعادة يعمد الإشارة إلى مجموعة متوازية منها بثلاثة أرقام تدعى قرائن ميلر تكتب بالشكل (hkl) وتسمى بالمستويات الشبكية والشكل (II-7) يوضح ذلك [16].



الشكل(II-7): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [16].

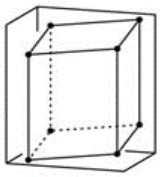
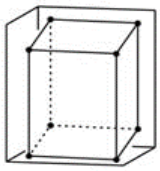
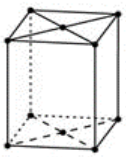
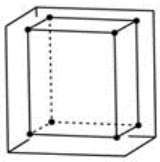
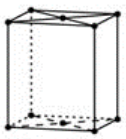
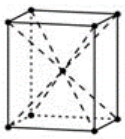
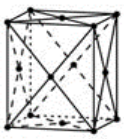
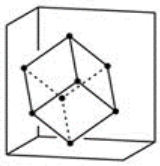
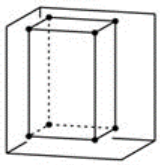
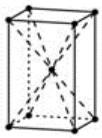
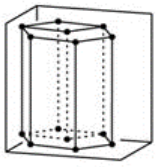
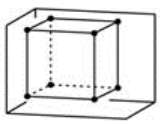
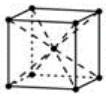
III-3-3- الشبكات البلورية:

بعد اكتشاف انعراج الأشعة السينية على البلورات وفي السنوات الأولى من القرن العشرين بدأت دراسة الخواص الفيزيائية للحالة الصلبة وفقًا لمفاهيم الفيزياء الذرية، وأظهرت النتائج النظرية والتجريبية آنذاك بوضوح أن البلورة تتشكل من ترتيب دوري للذرات، وهذا ما جعل اهتمام الفيزيائيين ينصب حول النماذج البلورية وتصنيف البلورات حسب خلية الوحدة (Unit Cell) [17].

يقصد بخلية الوحدة أبسط تركيبة إذا ما تكررت في الاتجاهات الثلاثة وفق متجهات الوحدة لكل منها ومجموعها يشكل البلورة، ولكل شبكة بلورية لها نظام احداثيات بلوري منفرد بها يمكن تعريفه من خلال متجهات القاعدة الثلاث a، b و c التي تكون الخلية الأساسية، وبخلاف النظام الإحداثيات الديكارتي فإن الإحداثيات البلورية لا تكون بالضرورة متعامدة ومتجهات القاعدة قد لا تكون متساوية، وقد صنفها عالم البلورات الفرنسي برافيه "Bravais" إلى أربعة عشرة نوعا تندرج تحت سبعة أنظمة بلورية رئيسية كما

يوضحها الجدول (2-II). عدد هاته الشبكات محدود بعدد الطرق الممكنة لترتيب النقاط الشبكية بحيث تكون البيئة المحيطة بأي نقطة منها مماثلة تماماً للبيئة المحيطة بأية نقطة أخرى. يمكن أن تكون شبكة برافيه بسيطة إذا كانت نقاطها عند الأركان فقط ويرمز لها بالحرف P، وعندما تشتمل على نقاط إضافية في مواضع خاصة فإنها تكون ممركزة الأوجه (F)، فقط، أو ممركزة الجسم (I)، أو ممركزة القاعدة (C). بصفة عامة تتعلق محاورها بستة وسائط بلورية وهي المتجهات a، b و c و الزوايا المحصورة بينها α، β و γ [17,8].

الجدول(II-2): تصنيف الشبكات البورية حسب برافيه مع أمثلة لها [17].

النظام البلوري System	شبكات بسيطة Primitive (p)	شبكات ممركزة القاعدتين Base-centred (C)	شبكات ممركزة الجسم Body-centred (I)	شبكات ممركزة الوجوه Face-centred (F)	أمثلة فلزية
ثلاثي الميل Triclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^{\circ}$					أكسنيت Axinite $Cu\ SO_4 \cdot 5H_2O$
الوحيد الميل Monoclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^{\circ}\neq\beta$					أمفيبول Amphibale $Na_2\ Co_3$
المعيني القائم Orthorhombic $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$					أوليفين Olivine Barytes $AgNo_3$
الثلاثي Trigonal Rhombohedral $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^{\circ}$					كالسيت Calcite As
الرباعي Tetragonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$					زركون Zircon KH_3PO_4
السداسي Hexagonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^{\circ}$ $\gamma=120^{\circ}$					أباتيت Apatite كوارتز Quartz Zn
المكعبي Cubic $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$					غارنت Garnet ماغنتيت Magnetite

II-4-3- قانون براغ:

عندما يسقط الإشعاع على بلورة يتبعثر، ويحدث الانعراج إذا كان الطول الموجي لهذا الإشعاع مماثل للتباعد الذري في البلورة، وتبعثر هذا الإشعاع يؤدي إلى مجموعة من الحزم المنعرجة التي تحتوي على المعلومات للهندسة المميزة لهذه البلورة، وقد تمكن العالم براغ (Bragg) من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه انعراج الأشعة السينية. واستنتج قانون براغ كما يوضحه الشكل (II-8) على أساس الفرق في المسار بين الشعاعين(1) و(2) والذي يجب أن يكون مضاعف للطول الموجي لكي يحدث تداخل بناء أي: $\delta = n\lambda$ **(4-II)**

حيث أن الفرق في المسير δ بين الشعاعين (1) و (2) بعد انعكاسهما عن المستويين المتوازيين والمسافة الفاصلة بينهما هي d_{hkl} يتم تعيينه بالعلاقة:

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

$$\sin\theta = LB/d_{hkl} \quad ، \quad LB=BM \qquad \textbf{(6-II)}$$

ومن المعادلتين السابقتين نجد (قانون براغ):

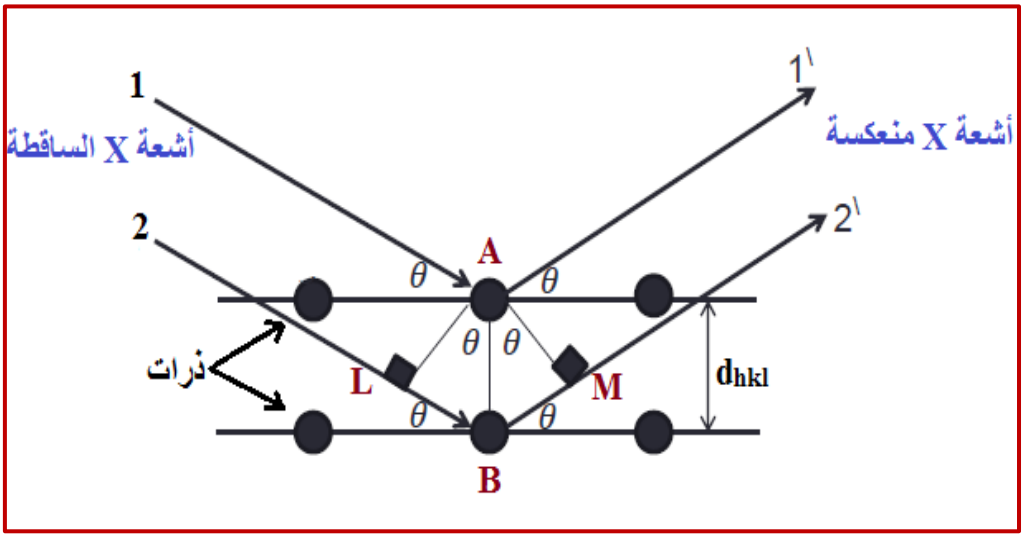
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \textbf{(7-II)}$$

حيث: - n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

- θ: زاوية سقوط الأشعة وتسمى بزاوية براغ.

- λ: طول الموجة.

تعرف العلاقة السابقة **(8-II)** بقانون براغ وتصف الوضع الزاوي للشعاع بدلالة λ و d_{hkl}.

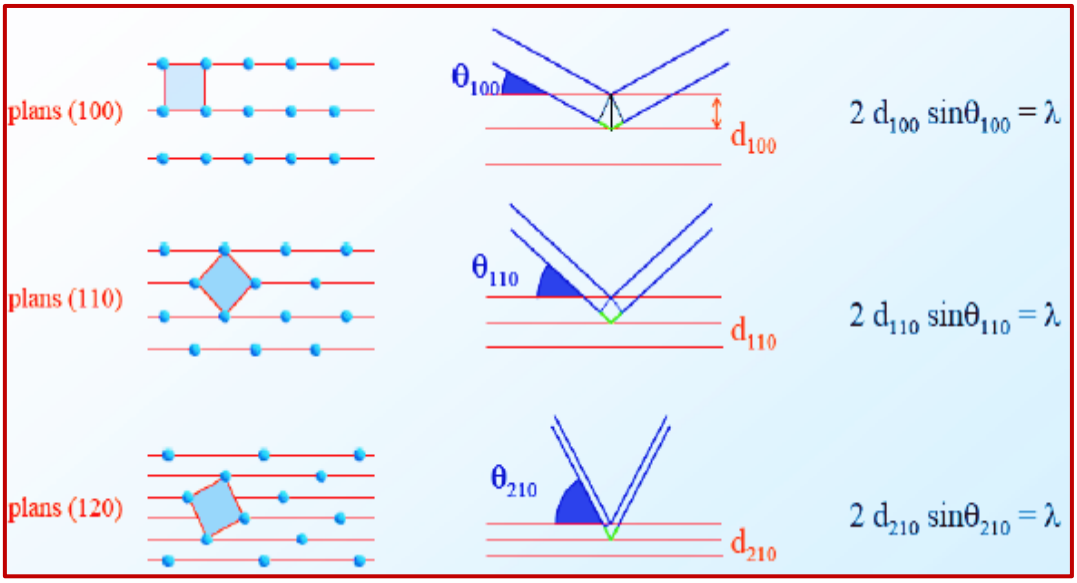


الشكل(II-8): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [7].

النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ شرطا أساسيا لحدوث انعكاسات براغ وهذا ما يفسر عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري.

ويمكننا أيضا من العلاقة السابقة أن نستخرج المسافة الشبكية d_{hkl} لكل مستوي وبالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a,b,c)، ومن ثم تحديد الزمر الفضائية.

وتختلف المسافة البينية الفاصلة بين مستويين متتالين في مجموعة مستويات متوازية من مجموعة إلى أخرى، بحيث تتناقص قيمتها كلما إزدادت قيم قرائن ميلر المعبرة عن مجموعة المستويات. حيث أنه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية. كما هو موضح في الشكل(II-9) [18].



الشكل(II-9): يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة [18].

II-4- الطرق التجريبية لتسجيل شكل الإنعراج:

من المعروف أنه توجد طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة، وأيضا على طبيعة المعلومات المراد نيلها.

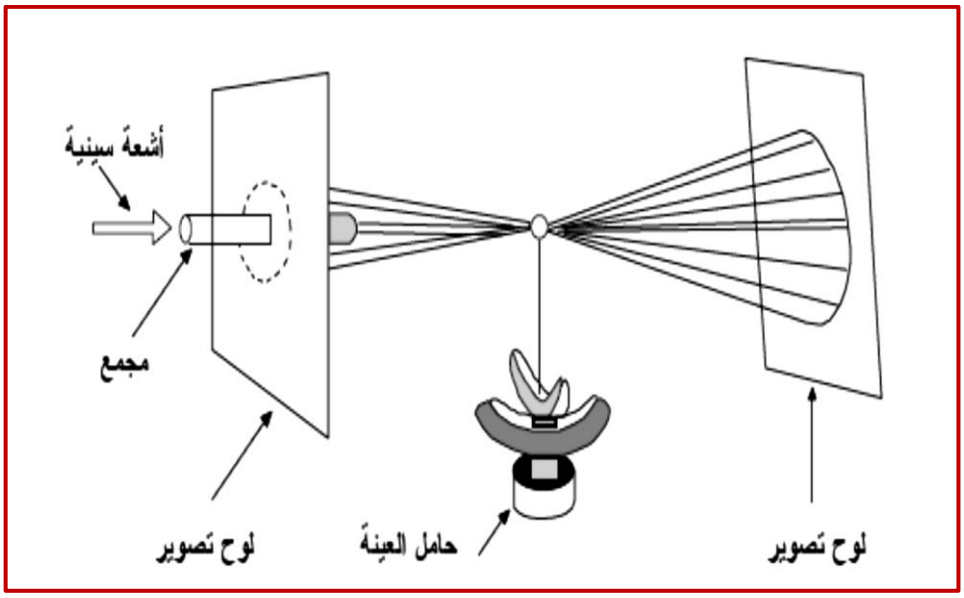
II-4-1- الإنعراج من البلورات الأحادية:

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

II-4-1-1- طريقة لاوي:

إستعمل العالم لاوي "Laue" طريقة سمحت له أن يبرهن على موجية الأشعة السينية وتحديد تناظر وإتجاه البلورات الأحادية المعروفة التركيب (بلورات صغيرة تزيد أبعادها عن 1mm) وذلك بتحليل نموذج حيود الأشعة السينية الناتج، وتكون الأشعة المستخدمة هي الأشعة ذات الطيف المستمر وإتجاهها بالنسبة للبلورة إتجاه ثابت. تبنى 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-10).

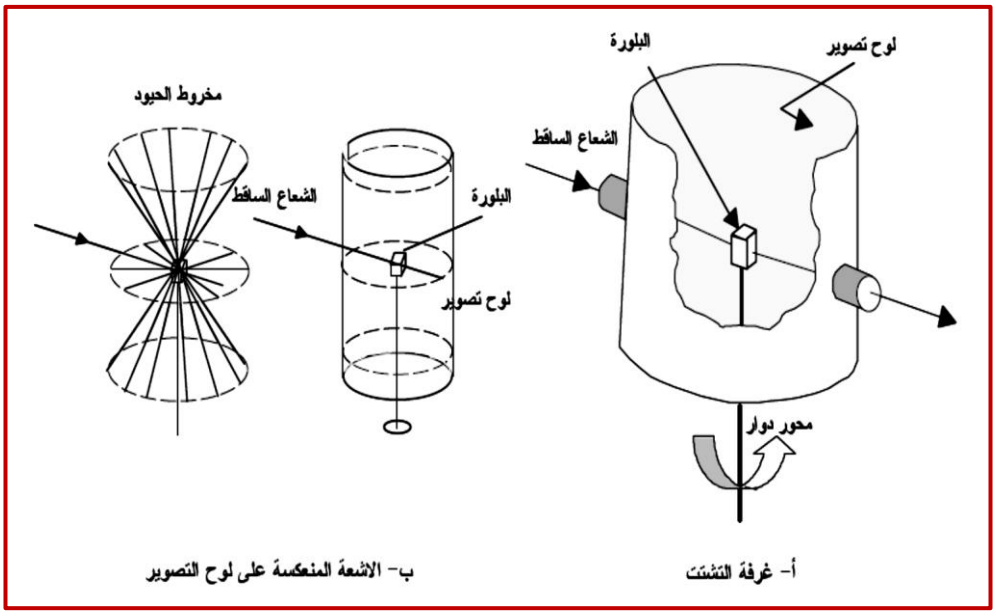
يتم تثبيت البلورة بحيث يكون لها توجيه ثابت بالنسبة لحزمة الأشعة الساقطة ويتم وضع لوح تصوير (فيلم) أمام البلورة بشكل عمودي على الأشعة الساقطة ولوح تصوير آخر خلفها. يكون اللوح الأمامي مثقوبا من المنتصف لمرور الأشعة الساقطة [19].



الشكل(II-10): التركيب التجريبي لحيود الاشعة السينية طبقا لطريقة لاوي [19].

II-4-1-2- طريقة البلورة الدوارة:

تعرض هذه الطريقة كل المستويات البلورية للأشعة السينية بواسطة تدوير البلورة المراد دراستها حول محور عمودي على منحنى الأشعة وحيدة اللون الساقطة عليها، وتكون البلورة محاطة بفيلم حساس للأشعة السينية على شكل أسطوانة ينطبق مولدها على محور الدوران في الشكل (II-11) [19].

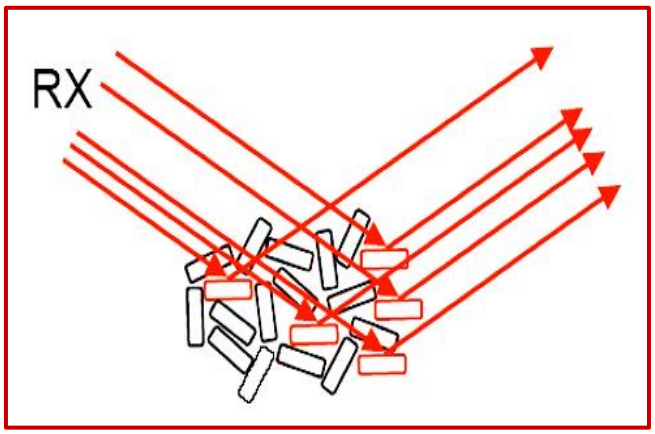


الشكل(II-11): آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة [19].

يوضح الشكل (II-11) رسم تبسيطي لتجربة بلورة تدور حول محور ثابت فيها بحيث يأخذ الفيلم الفوتوغرافي شكلا اسطوانيا، كما يشترط أن ينطبق محور الاسطوانة على المحور الدوار الذي تركب عليه البلورة الأحادية، وأبعاد البلورات تقل عادة عن مليمتر واحد، فعندما تسقط حزمة ضيقة من الأشعة السينية أحادية الموجة على البلورة أثناء دورانها حول محور ثابت فيها يحدث الانعراج من المستويات لها المسافة d عندما تحقق زاوية السقوط في قانون براغ، حيث تظهر الانعكاسات في طبقات أفقية، فمثلا الانعراج الناشئ من جميع المستويات التي توازي محور الدوران يقع في مستوي أفقي، ويقع الانعراج الناشئ من المستويات المائلة على المحور في طبقات تقع أعلى وأسفل المستوي الأفقي [20].

II-2-4- الانعراج على المساحيق:

بداية لنتعرف على المسحوق، ففي علم البلورات يعرف المسحوق على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، هذه البلورات الصغيرة جدا في الحجم تكون حبيبات المسحوق التي تعرف بـ "Le grain" وتكون موزعة بشكل عشوائي كما في الشكل (II-12)، وبالتالي فهي تحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [1].



الشكل(II-12): إنعراج الأشعة السينية من المساحيق [8].

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة، بل توجد على هيئة مسحوق يتحصل عليه عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن حتى نكون منها عينة لتصوير الانعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج على المساحيق لهما نفس المبدأ الأولى تعرف بآلية ديباي- شرر أما الثانية عن طريق جهاز الانعراج الآلي [21].

II-4-2-1- آلية ديباي- شيرر:

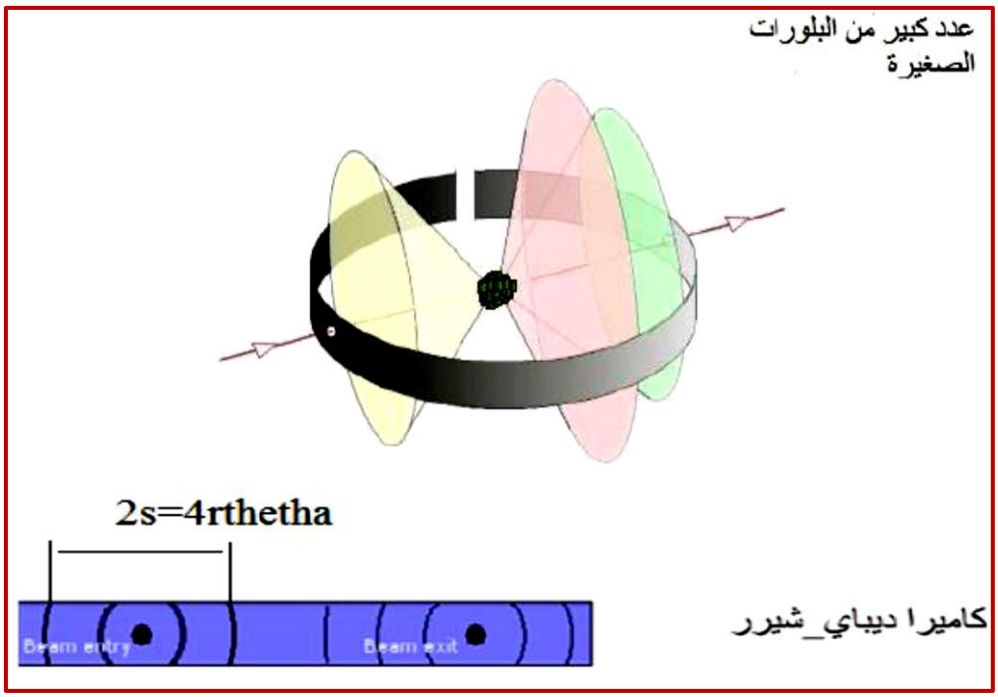
إكتشف ديباي عام 1910م طريقة التحليل البنائي للمواد البلورية التي على شكل مسحوق بواسطة أشعة X، وإشترك معه في هذا بول شيرر وأطلق على هذه الطريقة إسم طريقة ديباي- شيرر[19].

تعتمد طريقة ديباي-شيرر على تركيب بسيط وذلك بوضع فيلم على شكل شريط في غرفة ديباي-شيرر، حيث توضع العينة على محور الكاميرا ويتم توجيه الشعاع الساقط عموديا على المسحوق، فتشكل الأشعة المنعكسة من المستوي (hkl) مخروطا يقطع شريحة الفيلم في خطوط بنصف زاوية 2θ، وتظهر على شكل حلقات متحدة المركز كل منها هو مسافة شبكية (انظر الشكل II-13) تحسب بالطريقة التالية:

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

$$2\theta = {}^{S}/_{R} \qquad (4\text{-II})$$

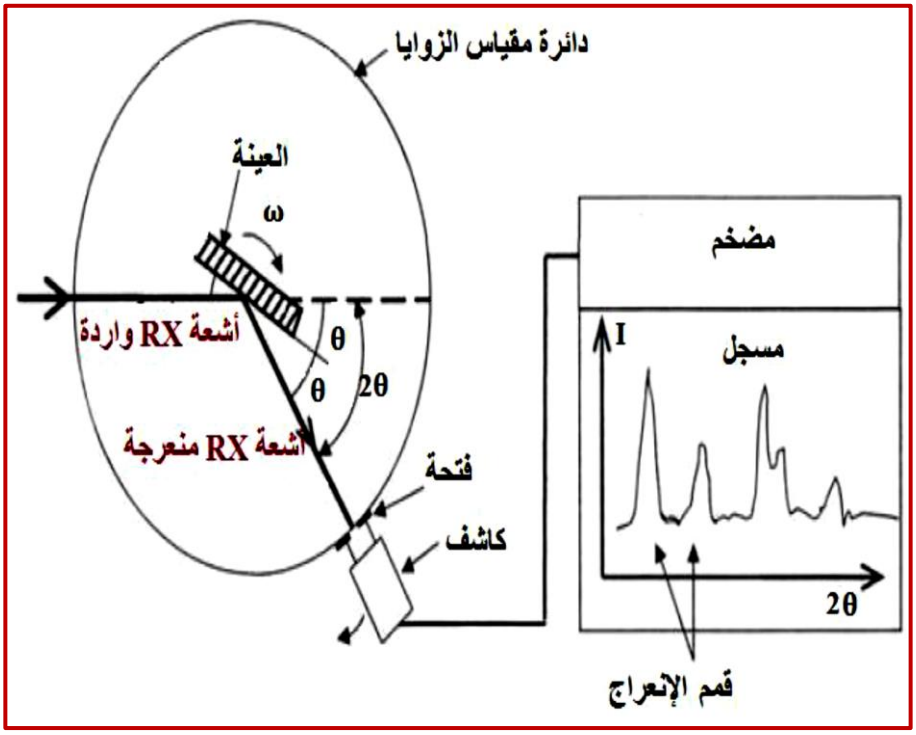
وبمعرفة طول موجة الأشعة λ نقوم بتطبيق قانون براغ لنجد المسافة الشبكية d [8،22].



الشكل(II-13): رسم توضيحي لطريقة ديباي شيرر [22].

II-4-2-2- جهاز الإنعراج الآلي:

لجهاز الإنعراج الآلي نفس مبدأ عمل الطريقة السابقة (طريقة ديباي شرار) فيشمل هذا التركيب أنبوبة لإنتاج الأشعة X أحادية الطول الموجي، كاشف الأشعة ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، حيث يكون دوران هذا الأخير مصحوبا أوتوماتيكيا بدوران العينة حول محور عمودي على مستوى الرسم أي أنه لما يدور الكاشف بزاوية معينة فان العينة تدور بنصف تلك الزاوية عند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكون أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها وبقياس شدة الإشعاع X بدلالة الزاوية 2θ المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة تسمي المنحنيات المتحصل عليها بمخططات انعراج (Diffractogrammes) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة الزاوية 2θ (I,d_{hkl}) أو $(I,2\theta)$، حيث بواسطة عداد خاص تتم عملية قياس شدة الأشعة [13].



الشكل(II-14): المخطط الوظيفي لجهاز الإنعراج الآلي [8].

II-5- خلاصة الفصل الثاني:

إن تقنية انعراج الأشعة السينية تعد من أبرز التقنيات التجريبية وأكثرها شيوعا في تشخيص المواد الصلبة وتحديد بناها البلورية سواء كانت أحادية البلورة ام متعددة البلورات (مساحيق)، وقد اشتمل هذا الفصل على شرح مفصل لها، لهذا حاولنا الالمام بكل ما يخص هاته التقنية بداية بطبيعتها وطرق إنتاجها والأطياف المميزة لها وصولا إلى انعراجها على البلورات معقبين فيه على مفهوم الانعراج والشبكات البلورية بالإضافة للتعرف على قانون مهم ألا وهو قانون براغ والذي يمثل شرط أساسي لحدوث الانعراج وفي الأخير تم التطرق الى بعض الطرق التجريبية لتسجيل شكله.

في الفصل الموالي سيتم استخدام برنامج Rex - Powder Diffraction على مخططات الانعراج المتحصل عليها من العينات لمركبات براونميليريت محضرة بطريقة محلول- هلام من اجل دراسة الخواص البلورية وتأثير التطعيم في هذه المركبات.

قائمة مراجع الفصل الثاني

[1] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر (2005).

[2] ك. بن ساري، ز. عزاوي، "تأثير الخطأ التجريبي في حساب حجم الحبيبات باستعمال الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر (2017).

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

[4] ه. الخطيب، "مبادئ الإشعاع والوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري العلمية، عمان - الأردن (2005).

[5] l.chekour, "éléments de diffraction des rayons x", Travaux pratiques، Université Mentouri - Constantine, Algérie (2012-2013).

[6] أ. د. محمود نصر الدين، "الاشعة السينية وبعض تطبيقاتها"، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، (2008).

[7] 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).

[8] س. تامة، " تحضير وتحديد البنية البيلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي،الجزائر (2013).

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

[10] ي. فائزي، "دراسة خصائص الفيزياء - إيكولوجية لمركبات البراونمليريت $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ $(0<x\leq 0.3)$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2019).

[11] د. صالح محمد متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، الرياض، (2015).

[12] سعيدة حريز بالقاسم، " تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب من $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).

[13] ع. بابكر حسب الرسول العطا، ت. يوسف عبد الدائم عيسى، ت. ناصر أحمد على، "تحديد تراكيز العناصر المكونة للشعر بإستخدام جهاز فلورة الأشعة XRF السينية"، درجة البكالوريوس، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، (2016).

[14] ع. إدريس السيد إدريس، "دراسة مواد البناء البديلة فى منطقة البحر الأحمر (المواد البوزولانية)"، مذكرة ماجستير، كلية الدراسات العليا جامعة النيلين الخرطوم، السودان (2012).

[15] M. Katih, Condition de diffraction des rayon X par cristal, Tétouan, (2009).

[16] 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).

[17] ف. عوض، ع. الزغبي، "الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق (2013-2014).

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

[19] ل. صبتي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.5+\delta}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2019).

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

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

[22] M. Bieringer, "Neutron powder diffraction", 10^{th} Canadian Neutron Summer School, University of Manitoba, June (2009).

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحضير و دراسة

الخواص البلورية للمركب

$(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$

III-1- مقدمة:

شهدت السنوات الاخيرة تقدما هائلا في مجال علم البلورات، وهذا من خلال الجهود المبذولة من طرف العلماء لتحديد البنيات البلورية لمختلف المركبات الكيميائية، وهذا ما يؤدي الى تسهيل دراسة الخواص الفيزيائية للمواد من أجل ايجاد حلول للعوائق التي تقف امام استخدامها في مختلف المجالات، وبالتالي توسيع نطاق استعمالها. ومن بين الطرق والتقنيات التجريبية التي تسمح بتحديد البنيات البلورية نذكر منها انعراج الاشعة السينية. ولقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطوير أجهزة الإنعراج الآلية وبرامج معالجة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج Fullprof [1]، MAUD [2]، Rex-powder diffraction [3]، حيث هذا الاخير هو الذي سنعتمد عليه في هذه الدراسة وذلك بالإستعانة بطريقة "Rietveld" لتحسين البيانات.

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ ودراسة خواصه البلورية حيث تم في هذا الفصل شرح خطوات ومراحل الدراسة التجريبية بدءا من تحضير العينة على شكل مسحوق بطريقة محلول- هلام (Sol-Gel)، وثم دراستها بواسطة إنعراج الأشعة السينية لنجري تسجيل البيانات و معالجتها بطريقة "Rietveld" وسنعرض النتائج التي تحصلنا عليها وفي الأخير سنقوم برسم و وصف البنية البلورية للمركب المدروس.

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

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

III-3- تحضير العينات (المساحيق):

III-3-1- المواد المستعملة في تحضير العينات:

في هذه الطريقة نستعمل عادة العناصر المكونة لعينة المركب المدروس كمواد أولية فمثلا في حالة مركب البراونمليريت $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ تم إستعمال كل من:

- نترات الكالسيوم $(CaN_2O_6 + 4H_2O)$.
- نترات السترونثيوم (SrN_2O_6).
- نترات الحديد $(FeN_3O_9 + 9H_2O)$.
- أكسيد السماريوم (Sm_2O_3).

ويوصف التفاعل الحادث وفق المعادلة (III-1).

$$\frac{9}{10}(1\text{-}X)(CaN_2O_6+4H_2O)+(FeN_3O_9+9H_2O)+\frac{1}{10}SrN_2O_6+\frac{9}{20}X\,Sm_2O_3 \qquad (1\text{-III})$$

$$\Rightarrow (Ca_{1\text{-}x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}+(5\text{-}\frac{18}{10}X)NH_3\uparrow+(10\text{-}\frac{27}{8}X)O_2\uparrow+\frac{1}{10}(51\text{-}9X)H_2O\uparrow$$

حيث في دراستنا للمركب $(Ca_{1\text{-}x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ تم التغيير في نسبة التطعيم X المضاف بعنصر السماريوم Sm في مواضع الكالسيوم في كل مرة بنسبة: X=0.05، X=0.10، X=0.25.

III-2-3- خطوات التحضير:

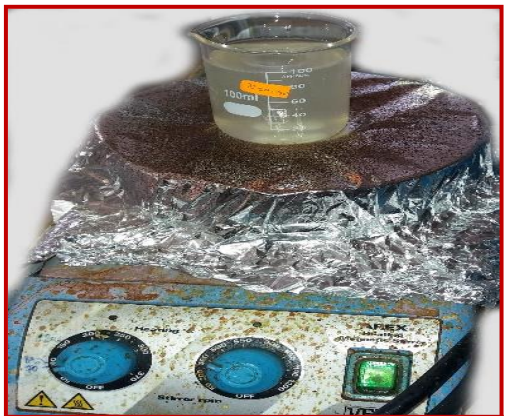
يتطلب تحضير العينات دقة كبيرة ففي كل مرة تتغير فيها نسبة التطعيم X تتغير معها الحسابات المطلوبة في تحضيرها من تحديد أوزان وقياسات أخرى. إجمالاً مرت التجربة بالخطوات التالية:

❖ الخطوة الأولى (إذابة المواد الأولية):

نقوم بوزن كميات متكافئة من المواد المذكورة آنفا في ميزان حساس، ثم اذابتها في بيشر بواسطة ماء مقطر وكمية من حمض النيتريك HNO_3 ثم تخلط باستعمال جهاز الرج المغناطيسي حتى الحصول على محلول متجانس تحت درجة حرارة 60°C لمدة 24سا. كما هو موضح في الشكل (III-1).

1- وزن المواد الاولية

2- إذابة العينة في الماء

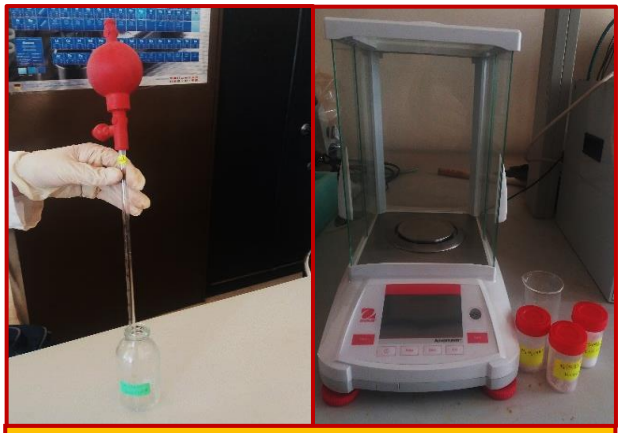


3- وضعها في جهاز الرج المغناطيسي

الشكل(III-1): توضيح مراحل الخطوة 1.

❖ الخطوة الثانية (إضافة المحفزات):

من أجل تسريع التفاعل نقوم بوزن كتل محددة من حمض السيتريك Citric Acide ($C_6H_8O_7$) و EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) وإضافتهم للبيشر، كما نضيف له بواسطة سحاحة حجم محدد من محلول غليكول الإيثيلين Ethylene Glycol ($C_2H_6O_2$)، وبعد ذلك ترفع درجة الحرارة كل دقيقة 10°C حتى الوصول إلى 120°C، ويترك لمدة 24 سا حتى يصبح هلام والشكل (III-2) يوضح ذلك.



1- وزن وتحضير المحفزات

2- إضافة المحفزات ورفع درجة

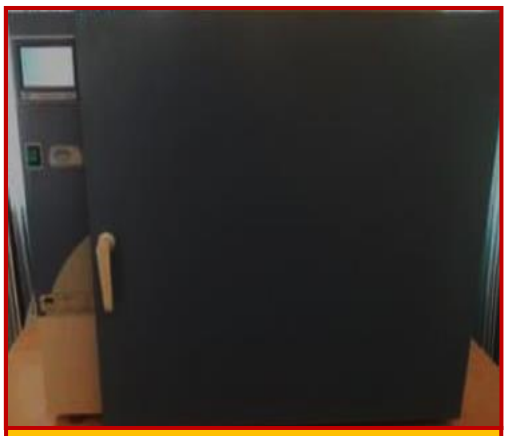
الشكل(III-2): توضيح مراحل الخطوة 2.

❖ الخطوة الثالثة (الإحتراق والتجفيف):

بعد تشكل هلام في البيشر نرفع درجة حرارة إلى 300°C إلى غاية الاحتراق التام ويصبح شكله مثلما يظهر في الشكل (III-3)، بعدها نقوم بتجفيف العينة في مجفف ثم سحقها جيدا في هاون للحصول على المسحوق الإبتدائي ليوضع هذا الأخير بعد ذلك في إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية داخل فرن من نوع Nabertherm تحت درجة حرارة 600°C لمدة 12سا من أجل كلسنته.

1- تشكل الهلام

2- شكل العينة بعد الحرق



3- وضع العينة في المجفف

4- سحق العينة في الهاون

5- وضع العينة في إناء مقاوم للحرارة

6- وضع العينة في الفرن

الشكل(III-3): توضيح مراحل الخطوة 3.

❖ الخطوة الرابعة (المعالجة الحرارية):

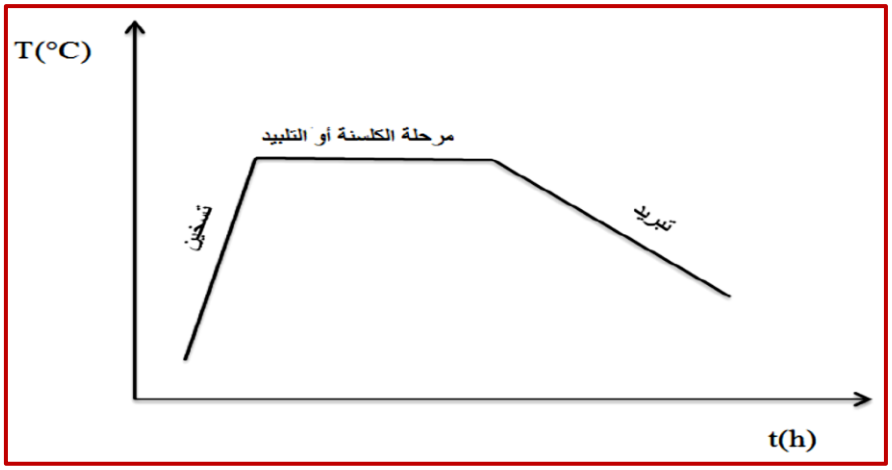
معالجة العينة المتحصل عليها (المسحوق الابتدائي) في المرة الأولى داخل الفرن تحت درجة حرارة 600°C تسمى كلسنة، وتتبع بعدها عدة مرات في الفرن عند درجة حرارة 800°C وتسمى تلبيد. وفي كل مرة قبل إدخالها الفرن نضع العينة في إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية.

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

لذلك تم كلسنة مساحيق عينتنا داخل اناء من السيراميك (يتحمل درجات الحرارة العالية) في درجة حرارة 600°C لمدة 12سا في فرن من نوعية Nabertherm.

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

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



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

بالنسبة لعيناتنا فقد تمت عملية التلبيد في درجة حرارة 800°C لمدة 24 سا داخل نفس الفرن السابق وتعاد العملية عدة مرات متتالية بنفس درجة الحرارة.

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

✓ تشكيل الاقراص:

تتم عملية تشكيل الأقراص إنطلاقا من المساحيق المكلسنة أو الملبدة، حيث توضع كتلة 1g من العينة في قالب خاص ويتم كبسها بقيمة ضغط قدرها 5 Tonnes / cm^2 لمدة 10 دقائق باستعمال آلة ظغط هيدروستاتيكي من نوع Specac ليتشكل لدينا قرص قطره 13mm وكتلته 1g كما في الشكل (5-III).

① آلة ظغط هيدروستاتيكي. ② القالب المستعمل في تشكيل الأقراص . ③ القرص.

الشكل(5-III): أدوات تشكيل الأقراص.

❖ المخطط التالي يلخص جميع خطوات التحضير:

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

III-4- النتائج و مناقشتها:

III-4-1- تسجيل النتائج بجهاز الانعراج الالي:

من أجل الحصول على مخطط الانعراج التجريبي للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05,0.10,0.25)، نقوم بوضع كمية من عيناته على شكل مسحوق والمحضرة مسبقا بطريقة محلول -هلام كل على حدته في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop كما يوضحه الشكل (7-III) وذو تركيبة $(\theta - 2\theta)$، حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس K_α أحادية الطول الموجي (أحادية اللون) $\lambda_{K\alpha} = 1.540593$ Å على العينات لتنعرج من خلالها، ليحصل بعد ذلك جهاز الإنعراج على قيم الزوايا 2θ في المجال (10°-80°) حيث يكون متصل بحاسوب مقرون بنظام يسمح بتسجيل النتائج تلقائيا في مخططات انعراج (Diffractograms) على شكل ملفات إلكترونية.

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

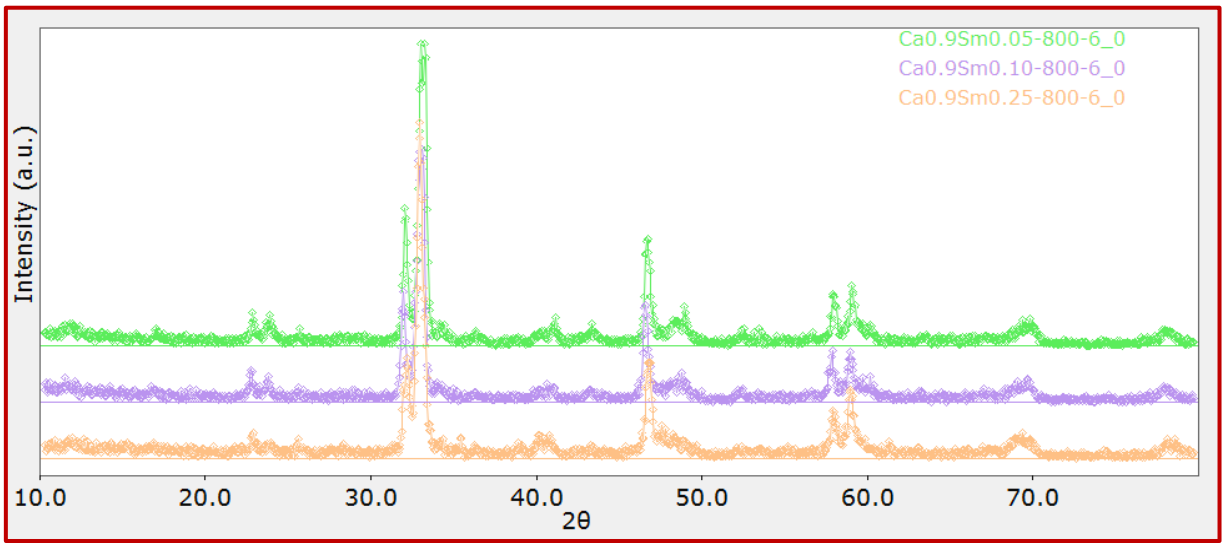
قبل إجراء قياس بواسطة جهاز الانعراج الآلي يتم أولا تحضير أي عينة مراد قياسها(X) بواسطة الجهاز على شكل مسحوق، وذلك من خلال سحق يدوي لبضع دقائق قصد الحصول على جسيمات صغيرة، وذلك لضمان نتائج جيدة، حيث يوضع المسحوق على حامل العينة ثم يضغط يدويا بواسطة صفيحة زجاجية للحصول على سطح مستو. هذه العملية ضرورية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

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

الشكل(III-8): أدوات تحضير عينة للقياس بواسطة جهاز الإنعراج الآلي.

III-4-2- مخططات إنعراج الأشعة السينية:

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



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

III-4-3- معالجة البيانات:

إن البنية البلورية للمركبين $Sr_2Fe_2O_5$ و $Ca_2Fe_2O_5$ ينتميان إلى عائلة البراونمليريت $A_2B_2O_5$ أحادية الطور، ويشكلان بالأساس تكوين المركبات ذات الصيغة العامة $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ المعروفة، وبالنسبة للزمر الفضائية فالمركب الأول يمكن أن يتبلور في الزمرة Imma أو Ibm2 حسب عدة دراسات، وأما المركب الثاني فيتبلور في الزمرة Pnma [8]، وهذا ما يحتمل أن المركبات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05,0.10,0.25) يمكن أن تتبلور في إحدى هذه الزمر الثلاثة.

وبهدف الحصول على ثوابت الشبكة لمركبات البراونمليريت وتحديد الوسائط البلورية الخاصة بها سيتم الاعتماد على طريقة التحسين لـ "Rietveld" باستخدام البرنامج"Rex Powder diffraction".

III-4-4- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

تستخدم هذه الطريقة لتحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية في حالة المساحيق، وهذه الطريقة تم وضعها 1969م من طرف العالم ريتفيلد من خلال مقالته في تحسين نتائج البنية، وفي عام 1977م تم تطبيقها من قبل "Taylor" و"Malmros" وذلك على نطاق واسع لبيانات إنعراج الأشعة السينية، حيث تعد من الإجراءات الأكثر فعالية لتحليل المخططات البيانية من إنعراج الأشعة السينية من المساحيق، ويمكن إستخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد [9]. وتعتمد في تحليلها على الفرق بين منحنى النموذج المفترض (النظري) والمنحنى التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج، ولكي يحدث التوافق بين المنحنين يجب أن يتقارب معامل التوافق (GoF) من الواحد، وتعطى عبارته بالعلاقة التالية [10]:

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

حيث: - R_{wp}: عامل موثيقية الشكل الجانبي الموزون وهو اختصار لـ R-weighted pattern الذي يعتبر أكثر قيمة، بحيث كلما زاد عدد القمم كلما كان الحصول على قيمة جيدة لـ R_{wp}، وهي أقل قيمة له يمكن الوصول إليها بعد إجراء عملية التحسين، علما أن القيمة المثالية هي $R_{wp} = 0$. وتكتب عبارته بالشكل التالي [10]:

$$R_{wp} = \Sigma i(y_{oi} - y_{ci})^2 w_i{}^2 / \Sigma_i (y_{oi})^2 \qquad (3\text{-III})$$

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

- w_i : عامل التوزين Weighing لنقطة i.

- R_{exp}: عامل الموثوقية المتوقع وهو اختصار لـ R- expected pattern. وللحصول على قيمة مثالية له يجب أن يقترب قيمته من المعامل R_{wp} وبالتالي نتحصل على معامل توافق (GoF) قريب من الواحد. وعلاقته تعطى بـ [10]:

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

حيث: - N: عدد النقاط في طيف انعراج المسحوق الملاحظ.

- P: عدد الوسائط المحسنة.

إعتمادا على الفرضية البنيوية التي تؤكد تبلور المركب $CaFeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma، بالإضافة إلى ذلك تم الإعتماد المعطيات الموجودة في الجدول (III-1) كنقطة بداية لعملية التحسين للمركبات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05,0.10,0.25) على إعتبار أن مخططاتهم تحتوى على الانعكاسات h+k+l=2n+1 المميزة للنظام المعيني المستقيم (orthorhombic).

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

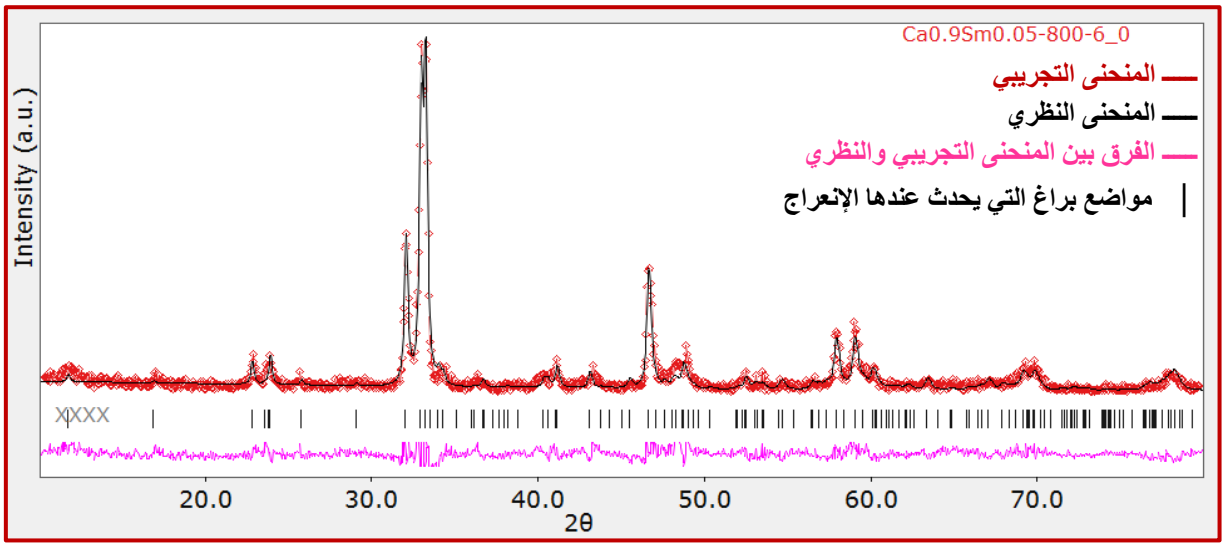
	a = 5.4253 Å	**b** = 14.7687 Å	**c** = 5.5980 Å
الذرة	**X**	**Y**	**Z**
Ca(Sm)Sr	0.4817	0.108	0.0231
Fe1	0.0	0.0	0.0
Fe2	-0.0541	0.25	-0.0659
O1	0.2623	-0.0154	0.2377
O2	0.0224	0.1406	0.0715
O3	0.5981	0.25	-0.1243

III-5-4- عمليـــــــة التحســـــــين للمركبـــــــات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05,0.10,0.25):

بالإعتماد على مخططات الانعراج في عملية التحسين للمركبات $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05,0.10,0.25)، والتي أعطت لنا أفضل النتائج بعد العديد من عمليات التحسين تم توصل إلى نتيجة تعتبر إلى حد كبير مرضية و التي إكتفينا عندها، نظرًا لتحقق الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين لـ "Rietveld" والمتمثل في التطابق بين البيان النظري و البيان التجريبي.

III-5-4-1- المركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.05):

بعد العديد من عمليات التحسين تحصلنا في نهايتها على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ والموضح في الشكل(III-10).



الشكل(III-10): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (III-10) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ أنه هناك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

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

الجدول(III-2): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

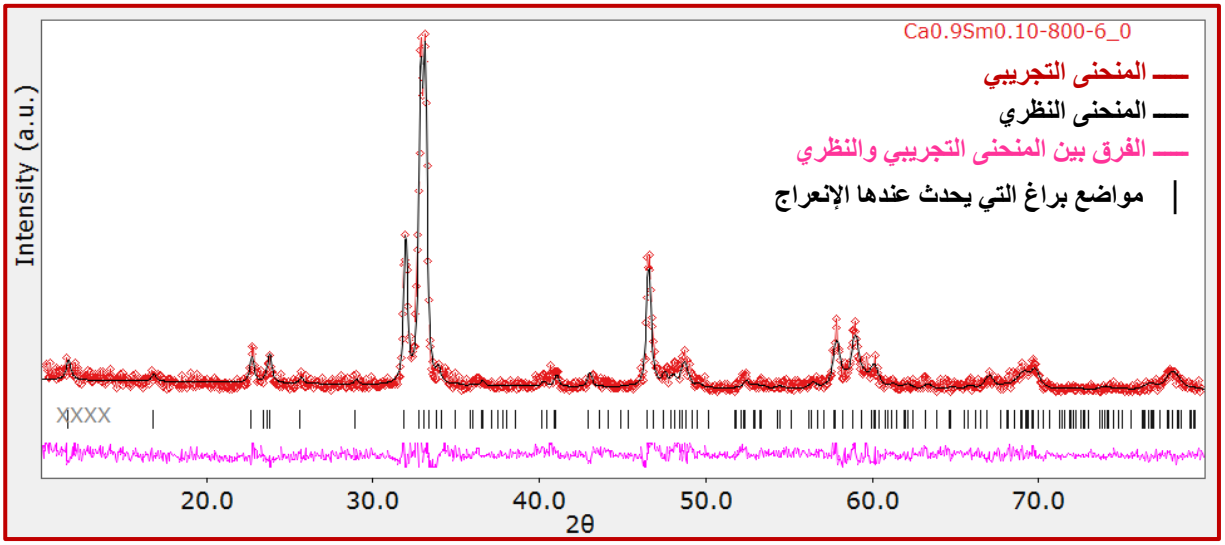
R_p (%)	23.0035
R_{wp} (%)	33.4291
R_{exp} (%)	23.4334
GoF	1.426561
a (Å)	5.557298
b (Å)	14.875496
c (Å)	5.409439

الجدول(III-3): مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.855}Sm_{0.045}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	U_{iso}
Ca(Sm)Sr	0.024651	0.125496	0.500287	0.855(0.45)0.1	0.068310
Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.044554
Fe2	-0.072142	0.25	-0.032947	1.0	0.013457
O1	0.046067	0.048393	0.487473	1.0	0.022788
O2	0.047922	0.182607	0.002275	1.0	0.059800
O3	-0.196614	0.25	0.567083	1.0	0.005110

III-4-5-2- المركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10):

بعد العديد من عمليات التحسين تحصلنا في نهايتها على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ والموضح في الشكل (III-11).



الشكل (III-11): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (III-11) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ أنه هناك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

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

الجدول(III-4): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

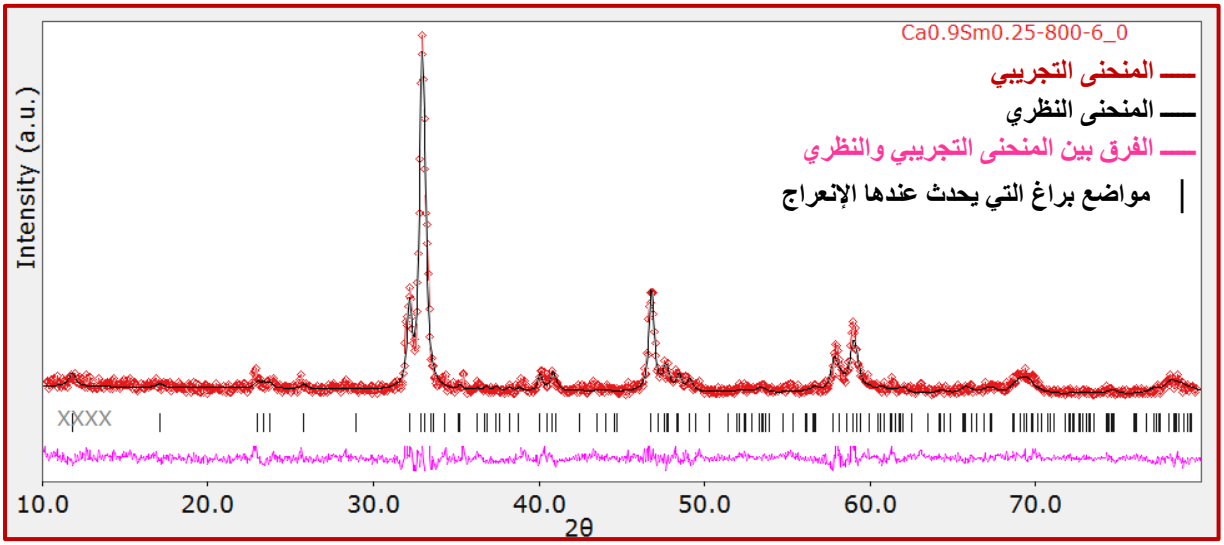
R_p (%)	22.1753
R_{wp} (%)	33.2810
R_{exp} (%)	24.8555
GoF	1.338979
a (Å)	5.575919
b (Å)	14.925852
c (Å)	5.427944

الجدول(III-5): مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.81}Sm_{0.09}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	U_{iso}
Ca(Sm)Sr	0.038822	0.137606	0.49785	0.81(0.09)0.1	0.087275
Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.01173
Fe2	-0.055813	0.25	-0.038238	1.0	0.045994
O1	-0.005847	0.069455	0.484027	1.0	0.067071
O2	-0.039248	0.16868	0.002204	1.0	0.100207
O3	-0.155546	0.25	0.532794	1.0	0.083368

III-5-4-3- المركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.25):

بعد العديد من عمليات التحسين تحصلنا في نهايتها على مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ والموضح في الشكل (III-12).



الشكل(III-12): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل (III-12) والمتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ أنه هناك تطابق جيد بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري.

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

الجدول(III-6): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

R_p (%)	22.0382
R_{wp} (%)	32.9832
R_{exp} (%)	23.7146
GoF	1.390838
a (Å)	5.705055
b (Å)	15.656686
c (Å)	5.550161

الجدول(III-7): مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.675}Sm_{0.225}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	U_{iso}
Ca(Sm)Sr	0.022691	0.142771	0.508651	0.81(0.09)0.1	0.066612
Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.021634
Fe2	-0.049724	0.25	0.023381	1.0	0.048201
O1	-0.032986	0.080117	0.491117	1.0	0.055046
O2	0.021582	0.170604	-0.05507	1.0	0.076098
O3	0.187643	0.25	0.796944	1.0	0.004190

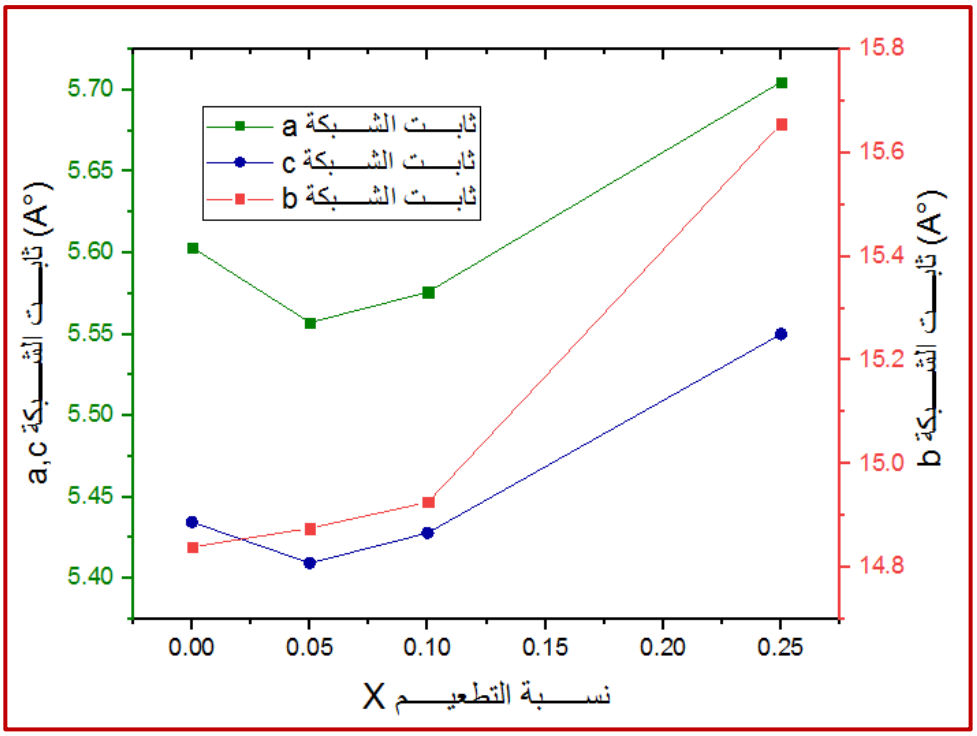
III-5- دراسة تأثير التطعيم في المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

قصد دراسة التطعيم بالساماريوم في مواضع الكالسيوم في المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ وتأثيره على ثوابت الشبكة ونظرًا لظروف الخاصة تم الإستعانة بنتائج دراسة سابقة للمركب بدون تطعيم أي $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0) والمحضر في نفس المخبر وبنفس الطريقة (محلول- هلام) عند درجة حرارة 800°C [11]. ومنه تمكنا من تلخيص القيم المحسنة لثوابت الشبكة للعينات المدروسة في الجدول (III-8).

الجدول(III-8): ثوابت الشبكة المحسنة للعينات المدروسة في المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.

X	0	0.05	0.10	0.25
a (Å)	5.6034	5.557298	5.575919	5.705055
b (Å)	14.8392	14.875496	14.925852	15.656686
c (Å)	5.4346	5.409439	5.427944	5.550161

ويمثل الشكل (III-13) تمثيلاً بيانيًا لقيم ثوابت الشبكة المحسنة المدونة في الجدول (III-8).

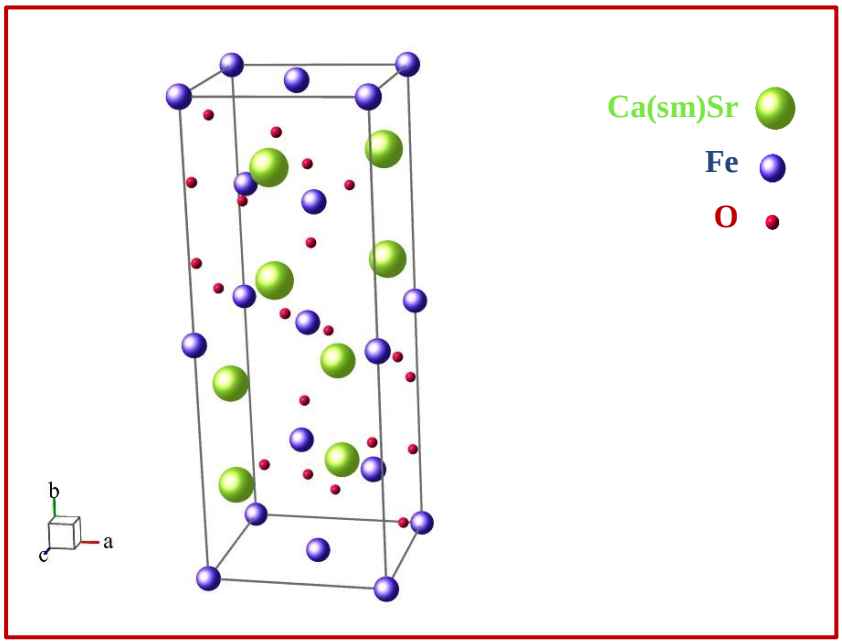


الشكل(III-13): تغيرات ثوابت الشبكة a،b و c بدلالة نسبة التطعيم X.

انطلاقا من الشكل (III-13) يتبين انه عند التغيير في نسبة التطعيم بالساماريوم X يحدث تغير في ثوابت الشبكة، حيث في بداية التطعيم أي في المجال ما بين 0 و 0.05 تنخفض معها قيم ثابتي الشبكة b و c معا وبشكل متناسب وبعدها في المجال ما بين 0.05 و 0.25 تزداد قيم ثابتي الشبكة فيه مما يعني بصفة عامة أن النظام البلوري يحافظ على بنيته المعيني القائم، وبالنسبة لثابت الشبكة b يتبين انه بزيادة التطعيم في كل مرة يزداد معها ثابت الشبكة b وهذا راجع إلى استبدال أيونيات الكالسيوم بأيونات السماريوم لأن نصف القطر الأيوني للساماريوم (136pm) أكبر من نصف القطر الايوني للكالسيوم (114pm) مما يؤثر ذلك على التركيب البلوري وبالتالي تؤدي إلى إستطالة البلورة أي زيادة في قيم ثوابت الشبكة.

III-6- وصف البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$:

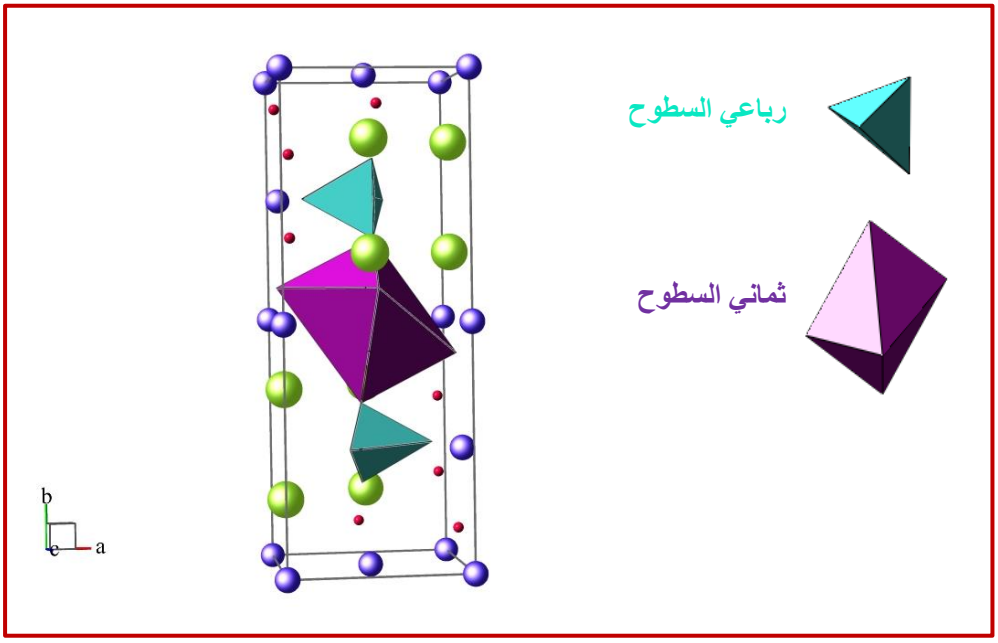
بناءًا على نتائج عملية التحسين للمركبات المدروسة تم اخذ أفضل تحسين وهو تحسين المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10) والتي تعد مقبولة لحد كبير، تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية له (a=5.575919 Å; b=14.925852 Å; c=5.427944 Å) بالإضافة إلى مواضع الذرات كما هي موضحة في الجدول (III-3). وعليه إنطلاقا من هذه النتائج قمنا بإستعمال البرنامج BS-1.81a الخاص برسم البنى البلورية [12]. حيث يمثل الشكل (III-14) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.



الشكل(III-14): مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10).

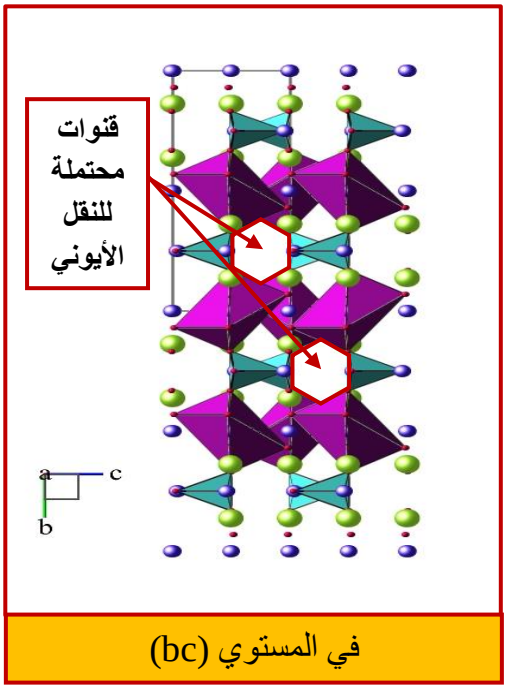
نلاحظ من خلال الشكل (III-14) أن المركب المدروس وكما يبدو فهو يتبلور في النظام المعيني المستقيم (Orthorhombic) في الزمرة Pnma، حيث نلاحظ أن الخلية الإصطلاحية عبارة عن خلية معينية متعامدة المحاور تتموضع فيها ذرات الحديد في رؤوس الخلية وفي المركز أما ذرة Ca(Sm)Sr فهي متمركزة داخلها كذلك بالنسبة لذرات الأوكسجين.

بعد رسم البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، تم رسم و تبيان متعددات الأسطح في خلية الوحدة الإصطلاحية، حيث تحتوي على مجسمات رباعية الأسطح (Tetrahedra) وهي عبارة عن ذرة حديد محاطة بأربعة ذرات أوكسجين (FeO_4)، وكذلك على مجسمات ثمانية الأسطح (Octahedra) تتشكل إنطلاقا من إحاطة ستة ذرات أوكسجين بذرة حديد FeO_6. ترتكز هذه البنية على إرتباط المجسمات الرباعية والثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين ليضمن هذا الإرتباط تشكل طبقات متناوبة على طول المحور b كما يظهر في الشكل (III-15).

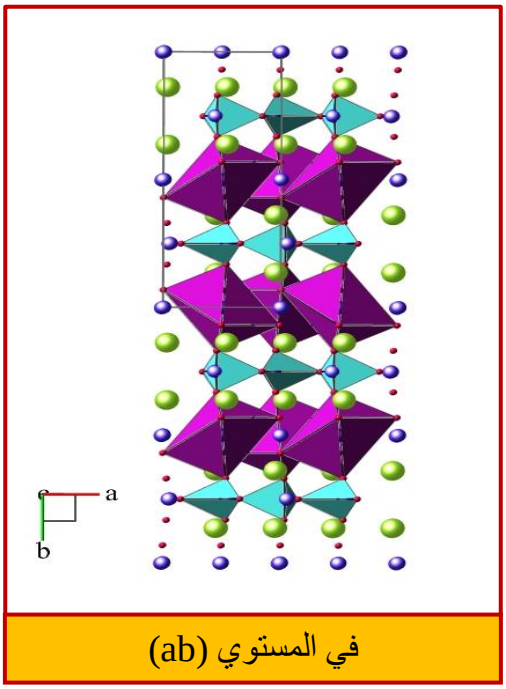


الشكل(III-15): رسم توضيحي للمجسمات رباعية وثمانية الأسطح داخل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10).

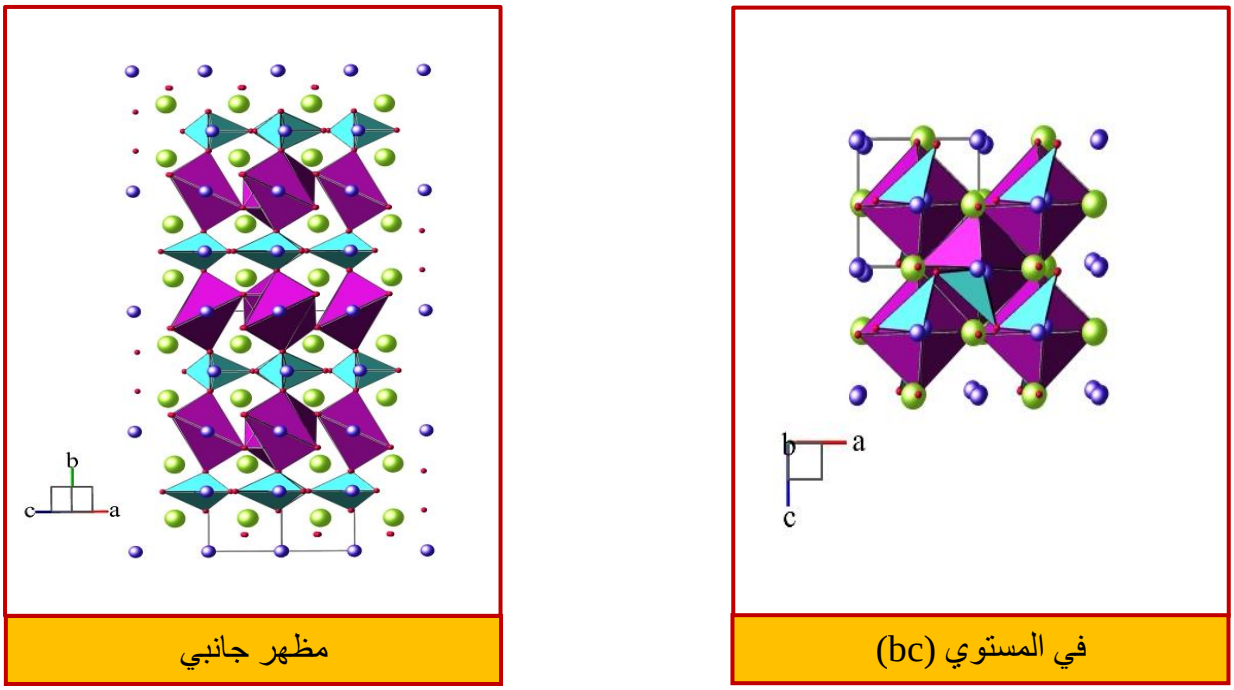
تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة على طول البنية البلورية للمركبات المدروسة $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ وفق المحور a، حيث تبدو هذه القنوات سداسية الشكل محاطة بأربع مجسمات ثمانية الأسطح ومجسمين رباعيي الأسطح والتي من خلالها يتوقع لأيونات الأوكسجين أن تمر عبرها كما هو موضح في الشكل (III-16).



في المستوي (bc)

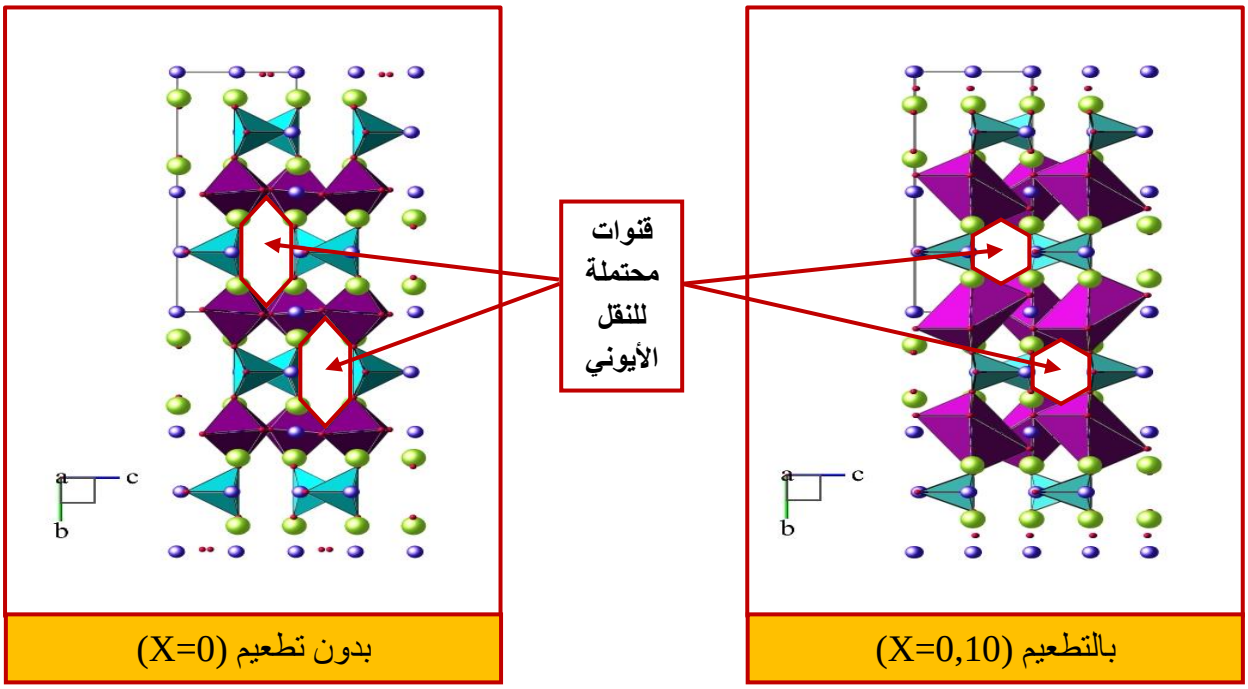


في المستوي (ab)



الشكل(III-16): كيفية إرتباط المجسمات رباعية وثمانية الأسطح للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ (X=0.10).

قصد التعرف على تأثر بنية المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بالتطعيم بواسطة Sm قمنا برسم البنية البلورية للمركب بالتطعيم (X=0.10) وبدون تطعيم (X=0) والموجود في الشكل (III-17).



الشكل(III-17): الشبكة البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ في المستوي (bc).

من خلال الشكل (III-17) وبمقارنة بنية المركب المطعم بالغير مطعم نلاحظ أن التطعيم نتج عنه زيادة في حجم المجسمات ثمانيات السطوح (FeO_6) مما أدى إلى تغير شكل القنوات السداسية المحتملة للنقل الايوني فأصبحت أكثر إنتظام وإتساع (أضلاعها متساوية) ونتوقع أن يؤدي هذا إلى إحتمال زيادة الناقلية الأيونية فيه وذلك ما سنتأكد منه في دراسات لاحقة.

III-7- خلاصة الفصل الثالث:

لقد إرتكزت دراستنا في هذا الفصل على تحضير عينات بطريقة محلول - هلام لمركب البراونمليريت $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ والمطعم بـ Sm في مواضع الكالسيوم، ودراسة خواصها البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على مساحيقها، ليتم بعدها معالجة نتائج القياس بجهاز الإنعراج الآلي بواسطة البرنامج "Rex- Powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة التحسين لـ "Rietveld". حيث تمكنا من التعرف على الوسائط البنيوية للبراونميليريت المدروس وبالتالي إستنتاج تاثير التطعيم عليه، بالإستعانة بالبرنامج BS-1.81a قمنا برسم البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، فتوصلنا إلى أنه يتبلور في الزمرة المعينية المستقيمة Pnma والتي تحتوي خليتها الأساسية على مجسم ثماني الأسطح (FeO_6) وعلى مجسمين رباعي الأسطح (FeO_4)، وهذه المجسمات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين لتشكل طبقات متناوبة في الشبكة البلورية في الإتجاه b، وتتموضع كذلك هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بتشكل قنوات شاغرة سداسية الشكل وفق المحور a نتوقع إحتمالية نقلها لأيونات الأوكسجين، حيث لاحظنا أنه بعد التطعيم زاد حجم المجسمات ثمانيات الوجوه و تغيرمعها شكل تلك القنوات ونتوقع ان يؤدي ذلك الى زيادة إحتمال الناقلية الأيونية في مركبنا.

قائمة مراجع الفصل الثالث

[1] J. Rodríguez Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Phy. B. 192, 55-69 (1993).

[2] L. Lutterotti, S. Matthies and H. -R. Wenk, Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction, Newsletter of the CPD. Vol. 21, 14-15 (1999).

[3] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, Rex: a computer program for structural analysis using powder diffraction data, j. appl. Cryst. 42, 538-539 (2009).

[4] https://arabian-chemistry.com/sol-gel-process/.2214.

[5] J. Benard, "METALLURGIE GENERALE", Ed- Masson et Cie, P538, (1969).

[6] S. A. Seddiqi and B. Akhtar, Int. J. Modern. Phys B. Vol 9, N°28 (1995).

[7] س. بضياف، "تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة و حساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، الجزائر (2012).

[8] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, and S. Hull, Neutron diffraction study of the Temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$, Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, 303–314 (1999).

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

[10] ف. أ. حسين قادر، ف. م طعمة عباس، "تحضير المركب($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) النانوي بطريقة السول - جل ودراسة خصائصه التركيبية"، مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 29 العدد 1 (2016).

[11] ي. فائزي، "دراسة خصائص الفيزياء - إيكولوجية لمركبات البراونمليريت $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ $(0<x\leq 0.3)$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2019).

[12] T. C. Ozawa, and S. J. Kang, Balls & Sticks: Easy-to-Use Structure Visualization and Animation Creating Program, J. Appl. Cryst. 37. 679 (2004).

الخلاصة العامة

خلاصة عامة

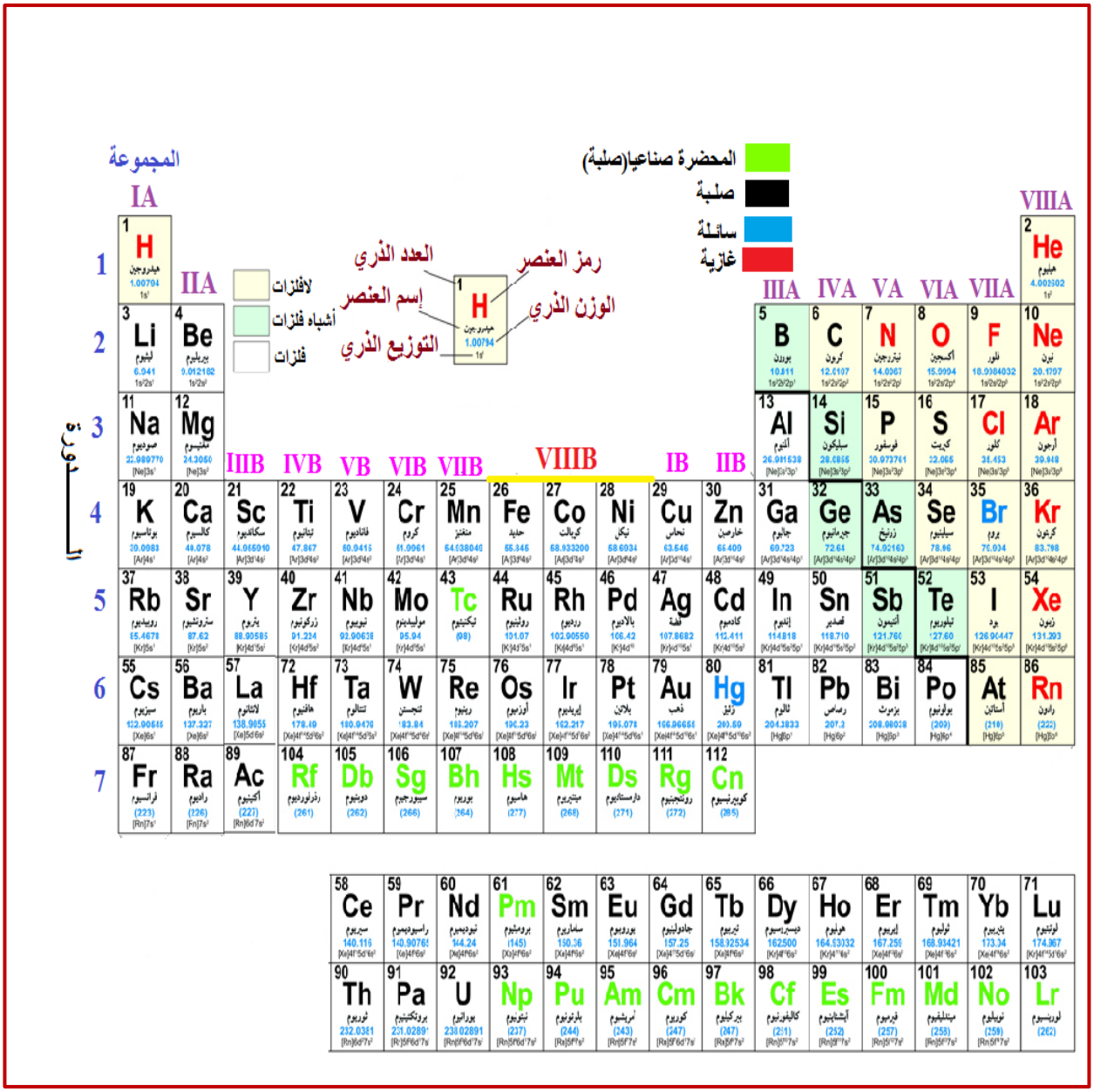
مع تواصل الأبحاث العلمية في مجال الطاقات المتجددة ومحاولة إكتشاف مصادر بديلة للطاقة التقليدية، أبرز ما تم إكتشافه في هذا المجال خلايا الوقود ذات الإلكتروليت الصلب (SOFC)، والتي تتميز بكونها طاقة نظيفة وأقل تكلفة حيث تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية مباشرة. وبفضل تطور التكنولوجيا وبالأخص تطور علم البلورات وتعدد تقنياته في الكشف عن البنيات البلورية وتطور الآليات البرمجية التي تعالج هذه البنى يركز العلماء حاليا على تطوير البنى التي مصنوع منها الإلكتروليت الصلب، ومن أبرز تلك التقنيات تقنية إنعراج الأشعة السينية (XRD) التي تعد من أهم الطرق التجريبية لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد.

في دراستنا هذه تم التطرق لكل ما يحيط بهذه المذكرة، فانطلاقا من الإختيار الأمثل للمواد الداخلة في تركيب إلكتروليت خلية وقود الأكسيد الصلب SOFC التي لها طبيعة مسامية. بداية تم التعرف على تلك المركبات الداخلة في تركيبها، وبسبب بعض العوائق التي حالت دون رفع درجة كفاءة عملها كدرجة حرارة تشغيلها العالية والناقلية الأيونية فيها. كل هذا أدى إلى البحث عن أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين تعمل في درجات حرارة معتدلة، لتحقيق ذلك درسنا بنى مركبات البراونمليريت التي تفي بهذا الغرض، ومنه المركب محل دراستنا $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ المشتق من عائلة البروفسكيت، يمكن أن يتبلور هذا المركب في إحدى الزمر الفضائية التالية: I2mb، Pnma او Imma وذلك حسب عدة الدراسات أثبتت هذا.

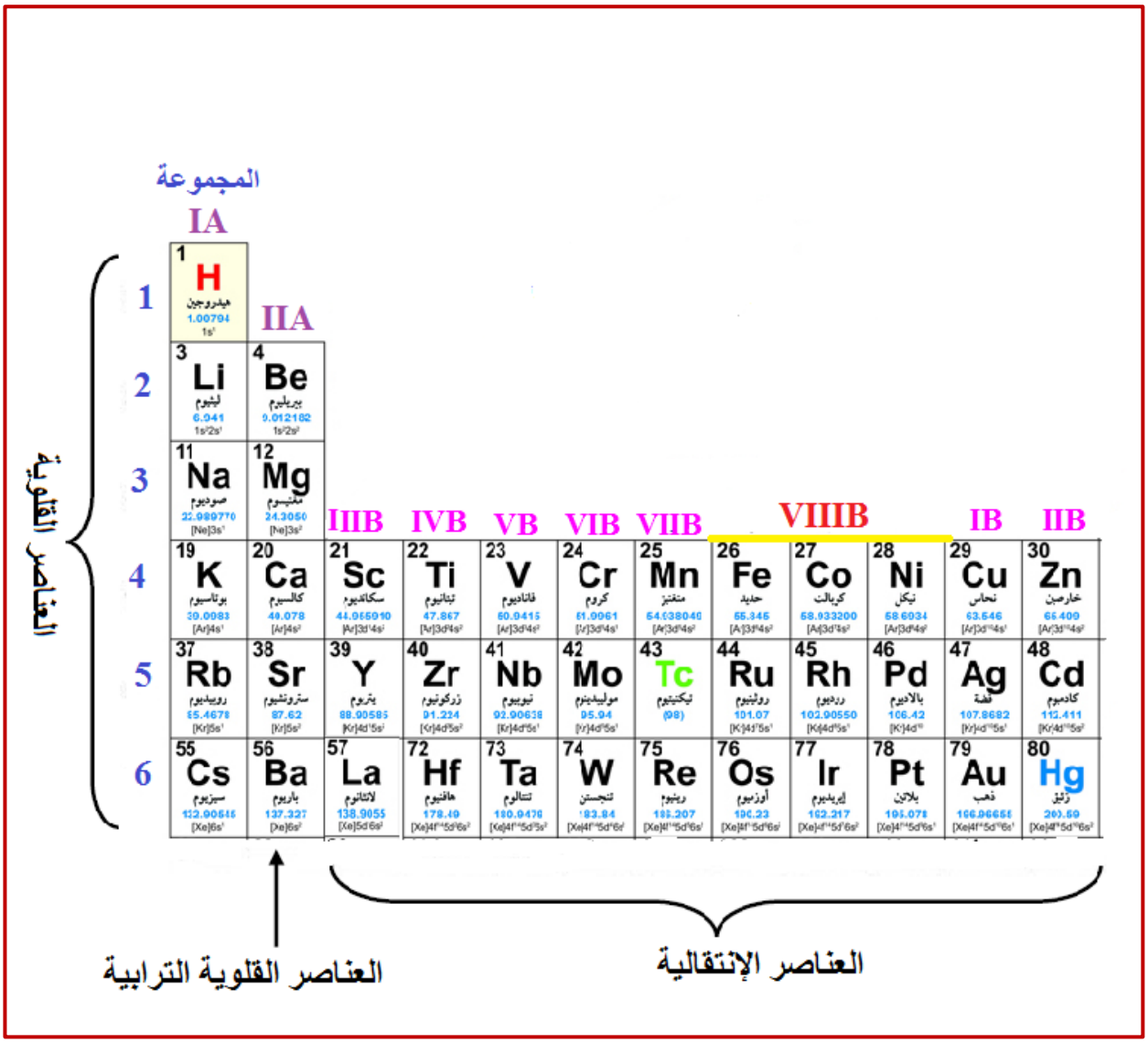
كذلك قد تم الإلمام ببعض ما يخص تقنية إنعراج الأشعة السينية (XRD) بداية بطبيعتها وطرق إنتاجها والأطياف المميزة لها وكذلك إنعراجها على المساحيق، وكذلك تم التعرف على بعض الطرق التجريبية لتسجيل شكل إنعراجها على البلورات. تم الإعتماد على هذه التقنية في تحديد البنية البلورية للمركب المدروس، حيث بداية قمنا بتحضير عينات من مسحوق $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ المطعم بـ Sm في مواضع الكالسيوم بنسب مختلفة (X=0.05,0.10,0.25) بطريقة محلول- هلام، ثم يتم وضعها في جهاز الإنعراج الآلي ومن ثم تتبع بمرحلة معالجة البيانات وذلك بالإستعانة ب طريقة التحسين لـ "Rietveld" بواسطة إستعمال برنامج المعالجة "Rex- Powder diffraction"، وهذا لتحسين نتائج مخططات الإنعراج المتحصل عليها من جهاز الإنعراج الآلي لتحقيق أفضل تطابق بين المنحنى التجريبي والمنحنى النظري. حيث توصلنا إلى أن المركب المدروس يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma وتمكنا من تحديد الوسائط البلورية وتحديد ثوابت الشبكة للعينات (X=0.05,0.10,0.25). فانطلاقا من هذه النتائج قمنا بدراسة تأثير التطعيم وهذا بعدما تم الإستعانة بنتائج دراسة سابقة للعينة بدون تطعيم (X=0) ومقارنتها مع نتائج عيناتنا. وفي الأخير استنادا إلى النتائج المذكورة أعلاه وباستخدام البرنامج "BS-1.81a" قمنا برسم البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، فوجدنا أنه بنيته تتكون من مجسمات رباعية الاسطح (FeO_4) تشكل طبقات متناوبة على طول المحور b وكذلك على مركبات ثمانية الاسطح (FeO_6). تتموضع تلك المجسمات بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة سداسية الشكل وفق المحور a نتوقع إحتمالية نقلها لأيونات الأوكسجين، وبعد مقارنة بنية العينة المطعمة بالغير مطعمة لاحظنا ان التطعيم بالـ Sm أدى إلى زيادة في حجم المجسمات ثمانية الأسطح مما نتج عنه تغير في شكل القنوات المحتملة للنقل الأيوني ونتوقع أن يؤدي ذلك إلى إحتمال زيادة الناقلية الأيونية في المركب وهذا ما يمكن أن نتأكد منه في دراسات مستقبلية.

الملاحق

الملحق A



الجدول الدوري للعناصر الكيميائية لمندلييف [1].



شكل توضيحي لأماكن تواجد بعض المجموعات العناصر الكيميائية في الجدول الدوري لمندلييف [1].

الملحق B

Tilt system number	Tilt system symbol	Space group (Glazer, 1972)	Space group (*POTATO*)
Three-tilt systems			
1	$a^+b^+c^+$	*Immm* (#71)	*Immm* (#71)
2	$a^+b^+b^+$	*Immm* (#71)	*Immm* (#71)
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$ (#204)	$Im\bar{3}$ (#204)
4	$a^+b^+c^-$	*Pmmn* (#59)	*Pmmn* (#59-2)
5	$a^+a^+c^-$	*Pmmn* (#50)	*Pmmn* (#59-2)
6	$a^+b^+b^-$	*Pmmn* (#59)	*Pmmn* (#59-2)
7	$a^+a^+a^-$	*Pmmn* (#59)	*Pmmn* (#59-2)
8	$a^+b^-c^-$	$A2_1/m11$ (#11)	$P2_1/m$ (#11-1)
9	$a^+a^-c^-$	$A2_1/m11$ (#11)	$P2_1/m$ (#11-1)
10	$a^+b^-b^-$	*Pmnb* (#62)	*Pnma* (#62)
11	$a^+a^-a^-$	*Pmnb* (#62)	*Pnma* (#62)
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$ (#2)	$F\bar{1}$ (#2)
13	$a^-b^-b^-$	*I2/a* (#15)	*I2/a* (#15-3)
14	$a^-a^-a^-$	*R3c* (#167)	*R3c* (#167-2)
Two-tilt systems			
15	$a^0b^+c^+$	*Immm* (#71)	*Immm* (#71)
16	$a^0b^+b^+$	*I4/mmm* (#139)	*I4/mmm* (#139)
17	$a^0b^+c^-$	*Bmmb* (#63)	*Pmmn* (#59-2)
18	$a^0b^+b^-$	*Bmmb* (#63)	*Pmmn* (#59-2)
19	$a^0b^-c^-$	*F2/m11* (#12)	*I2/m* (#12-3)
20	$a^0b^-b^-$	*Imcm* (#74)	*Imma* (#74)
One-tilt systems			
21	$a^0a^0c^+$	*C4/mmb* (#127)	*P4/mbm* (#127)
22	$a^0a^0c^-$	*F4/mmc* (#140)	*I4/mcm* (#140)
Zero-tilt systems			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$ (#221)	$Pm\bar{3}m$ (#221)

أنظمة "Tilt" والزمر الفضائية الموافقة لها [2].

قائمة مراجع الملاحق

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

[2] P. M. Woodward, Octahedral tilting in proveskite I geometrical consideration, Acta Crystallographica B, 53:32-43, (1997).

بحمد الله

الملخص

يرتكز هذا العمل على تحضير ودراسة الخواص البلورية لمركب البراونمليريت بواسطة إنعراج الأشعة السينية حيث تم تحضير عينات من مسحوق المركب $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ والمطعم بـ Sm في مواضع الكالسيوم بنسب مختلفة (x=0.05,0.10,0.25) بطريقة محلول- هلام. باستعمال البرنامج "Rex- Powder diffraction" المعتمد على طريقة "Rietveld" للتحسين، قد تم التوصل إلى أن المركب يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma بالإضافة إلى تحديد الوسائط البلورية للعينات. هذه النتائج تم مقارنتها مع نتائج دراسة سابقة للعينة بدون تطعيم (X=0). كذلك تم توظيفها في البرنامج "BS-1.81a" لرسم البنية البورية، فتحصلنا على شكل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركب المدروس، وجدنا أنها تتكون من تناوب مجسمات رباعية الأسطح FeO_4 وثمانية الأسطح FeO_6 وفق الإتجاه b. تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة سداسية الشكل وفق المحور a يحتمل نقلها لأيونات O^{-2}. بعد مقارنة البنية لاحظنا أن التطعيم بـ Sm أدى إلى زيادة في حجم المجسمات ثمانية الأسطح ما نتج عنه تغير في شكل تلك القنوات ونتوقع أن يؤدي هذا إلى زيادة الناقلية الأيونية في المركب.

الكلمات المفتاحية: البروانمليريت، إنعراج الأشعة السينية، $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$، طريقة محلول- هلام، طريقة "Rietveld"، النقل الأيوني.

Abstact

This work is based on the preparation and study of the crystalline properties of a brownmillerite compound by X-Ray diffraction. Samples were prepared to get the powder of the $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ compound and dopped by Sm at the calcium sites with different proportions (x=0.05,0.10,0.25) using the sol-gel method. The refinement was performed using the "Rex- Powder diffraction" software based on the "Rietveld" method. It was concluded that the compound crystalizes in the Pnma space group, in addition to determining the crystalline parameters of the samples. These results were compared with the results of a previous study of the undoped sample (X=0). Also we had employed the "BS-1.81a" program to draw the Crystal structure. We obtained the shape of the basic unit cell of the compound under study, their crystal structures consist of alternating of FeO_4 Tetrahedra and FeO_6 Octahedra according to the direction b, which are positioned in within the lattice such a way as to allow the appearance of vacant hexagonal channels on the a-axis, potentially transporting the O^{-2} ions. After comparing the structures, we noticed that the doping by Sm led to an increase in the size of the Octahedra structures, which resulted in a change in the shape of these channels, and we expected that this will lead to an increase of the ionic conductivity in the compound.

Key Words: Brownmillerite, X-Ray Diffraction, $(Ca_{1-x}Sm_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$, Rietveld method, Sol-gel method, Ionic conductivity.