

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة

مذكرة تخرج لنيل شهادة



ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: عيسى مومن بكوش

الموضوع

تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب إكسوفرات $CaFeO_2$

نوقشت يوم: 2018/ 06 / 09م

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا
مناقشا
مؤطرا

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

غوقالي مبروك
ريحية غاني
محبوب محمد الصادق

السنة الجامعية: 2018/2017

شكر و عرفان

يقول الله عز وجل في محكم تنزيله

(الَّذِينَ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ)

فله الحمد والشكر من قبل ومن بعد، والصلاة والسلام على رسول الله صلى الله عليه وسلم وبعد:

بأخلص عبارات الشكر والعرفان والامتنان والإعتراف بالجميل إلى كل الأشخاص الذين ساعدوني في تخطي الصعوبات في إنجاز هذه المذكرة وعلى الجهود المبذولة والتوجيهات البناءة.

ونخص بالذكر المؤطر الدكتور محبوب محمد الصادق الذي لم يبخل عليا بنصائحه وتوجيهاته.

كما اشكر اعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الاستاذ غوغالي مبروك وكذلك الاستاذ المناقش ريحية غاني.

كما اعيد الشكر للاستاذ ريحية غاني على مساعدته في انجاح هذا العمل.

كما لا انسى ان اتقدم بالشكر الى كل امضاء عليه LEVRES الى

مساهمتهم

إهداء

إلى ملاكي في الحياة ... إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني ..
إلى بسمة الحياة وسر الوجود ..
إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب ..

♥ أمي الحبيبة ♥

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون إنتظار ..
من أحمل إسمه بكل إفتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها
بعد طول إنتظار وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وغداً وإلى الأبد ..

♥ والدي العزيز ♥

إلى رفقاء دربي وهذه الحياة بدونكم لاشيء معكم أكون أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء ..
إخوتي وأخواتي ..
إلى من أرى التفائل بعينهم .. والسعادة في ضحكتهم ..

♥ أصدقائي الأعزاء ♥

إلى كل من زل على ذكر اسمه لساني.

فهرس المحتويات

I.....	قائمة الأشكال
II.....	قائمة الجداول
III.....	قائمة الرموز
8.....	مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول: لمحة عامة على بنية البراونمليريت

12	1- I - بنية البيروفسكيت
12	1- I - 1- مفاهيم عامة
12	1- I - 2- توزيع الأيونات
13	1- I - 3- وصف هيكل البروفسكيت
14	1- I - 4- شروط استقرار بنية البروفسكيت
14	1- I - 1-4- معامل التحمل (le facteur de tolerance)
16	1- I - 2-4- فعل يان تايلر (l'effetJan-teller)
17	1- I - 5- الخواص الفيزيائية للبروفسكيت والتطبيقات الممكنة له
18	1- I - 6- المشتقات البروفسكيتية
19	2- I - بنية البراونمليريت
21	3- I - الأكسوفرات
21	4- I - الناقلية الأيونية
21	الخلاصة

الفصل الثاني: دور الأشعة السينية في تحديد البنى البلورية.

23	II - 1- نبذة تاريخية عن الأشعة السينية
23	II - 2- الأشعة السينية
24	II - 1-2- طبيعة الأشعة السينية
24	II - 2- 2- إنتاج الأشعة السينية
25	II - 2- 1- الطيف المستمر
26	II - 2- 2- الطيف المميز
26	II - 2- 3- خصائص طيف الأشعة السينية
27	II - 3- انعراج الأشعة السينية
29	II - 3- 1- مفهوم الانعراج
29	II - 3- 2- المستويات الشبكية
29	II - 3- 3- قانون براغ
30	II - 4- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية
31	II - 4- 1- الانعراج من البلورات الأحادية
31	II - 4- 1- 1- طريقة فون لاوي

32 II-4-1-2 طريقة البلورة الدوارة
33 II-4-1-3 طريقة الأفلام المتحركة
33 II-4-2 الانعراج من المساحيق
34 II-4-2-1 طريقة المسحوق أو طريقة ديبياي شرر
34 II-4-2-2 طريقة المسحوق باستعمال العداد
35 II-5- كاشفات الأشعة السينية
36 II-5-1 الشاشة الفلورية
36 II-5-2 الأغشية الفوتوغرافية
37 II-5-3 العدادات الغازية
37 II-5-3-1 عداد جيجر ميلر والعداد التناسبي
37 II-5-3-2 الكواشف الومضانية

الجزء العملي

الفصل الثالث: تحضير ودراسة عينات من المركبين $\text{CaFeO}_{2.0}$ و $\text{CaFeO}_{2.5}$

39 III-1- الجزء الأول
39 III-1-1- تحضير عينات من المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$
39 III-1-1-1- تحضير العينات
39 III-1-1-1-1- تحضير العينة الأولى
39 III-1-1-1-2- تحضير العينة الثانية
39 III-2-1- دراسة المركب عن طريق الأشعة السينية
40 III-1-2-1- وضع المركب في جهاز الانعراج الآلي
41 III-3-1- معالجة البيانات
42 III-1-3-1- تحسين نتائج الانعراج باستخدام طريقة Rietveld
44 III-2- الجزء الثاني
44 III-2-1- تحضير المركب $\text{CaFeO}_{2.0}$
44 III-2-2- دراسة المركب عن طريق الأشعة السينية
44 III-1-2-2- وضع المركب في جهاز الانعراج الآلي
45 III-3-2- معالجة النتائج
47 III-4-2- وصف البنية البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.0}$
48 الخلاصة
50 خلاصة عامة
54-52- قائمة المراجع

قائمة الأشكال

- 12 الشكل (I-1) بنية البروفسكيت
- 12 الشكل (I-2) خلية ABO_3
- 13 الشكل (I-3) ثماني الأيونات في الخلية البروفسكيتية
- 13 الشكل (I-4) خلية الوحدة البروفسكيت يوضح تناوب الطبقات Bx_2 و Ax
- 15 الشكل (I-5) أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة ABO_3
- 16 الشكل (I-6) تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية معينة (orthorhombique)
- 17 الشكل (I-7) تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية
- 17 الشكل (I-8) انقسام الطبقة الالكترونية $3d$ للكاتيون B بتأثير يان تايلر
- 17 الشكل (I-9) تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان تايلر من خلال (a) الاستطالة و (p) الضغط
- 19 الشكل (I-10) المشتقات البروفسكيتية
- 20 الشكل (I-11) بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$
- 20 الشكل (I-12) الزمر الفضائية الممكنة لتبلور البراونمليريت
- 20 الشكل (II-1) الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجبة
- 24 الشكل (II-2) صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية
- 25 الشكل (II-3) اعتماد طيف الأشعة لهدف من المولبديوم (Mo) على فرق جهد مطبق بين المهبط والهدف
- 26 الشكل (II-4) أشعة سينية متولدة بواسطة انتقالات الالكترونات بين مدارات الداخلية
- 28 الشكل (II-5) الانتقالات الالكترونية التي تولد أطيف أشعة سينية خطية
- 29 الشكل (II-6) رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية
- 30 الشكل (II-7) شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ
- 31 الشكل (II-8) رسم تخطيطي لطريقة فون لاوي
- 32 الشكل (II-9) آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة
- 33 الشكل (II-10) تركيب الكاميرا لفيزبرج والمكان المتوقع لثلاث مستويات من الشبكية المقلوقة
- 33 الشكل (II-11) رسم تخطيطي لطريقة ديباي- شرر
- 34 الشكل (II-12) رسم تخطيطي لطريقة العدادات
- 35 الشكل (II-13) رسم تخطيطي لطريقة الأشعاعات
- 36 الشكل (II-14) أنبوب المضاعف الفوتوني (مبدأ عمل العداد الوميض)
- 37 الشكل (III-1) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول السائل عند درجات 800 c° ، 100 c° ، 1200 c° ، و 1300 c° والمحلل الصلب عند درجة الحرارة 1200
- 40 الشكل (III-2) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب
- 41 الشكل (III-3) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld للمركب $CaFeO_{2.5}$
- 42 الشكل (III-4) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $CaFeO_{2.0}$
- 44 الشكل (III-5) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld للمركب $CaFeO_{2.0}$
- 45 الشكل (III-6) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld باستعمال طورين
- 46 الشكل (III-7) مسقط للبنية البلورية للمركب $CaFeO_{2.0}$ وفق المحور c
- 47 الشكل (III-8) مسقط للبنية البلورية للمركب $CaFeO_{2.0}$ وفق المحور a

قائمة الجداول:

18	الجدول (I-1) خواص بعض المركبات البروفستيكية والتطبيقات الممكنة لها.....
42	الجدول (III-1) قيم الوسائط البلورية الخاصة بالزمرة Pnma.....
43	الجدول (III-2) ثوابت الشبكة وعوامل الثقة لعملية التحسين في الزمرة Pnma Pnma.....
43	الجدول (III-3) مواقع الذرات بعد عملية التحسين في الزمرة Pnma.....
45	الجدول (III-4) قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها من طرف Tassel وزملاءه.....
46	الجدول (III-5) ثوابت الشبكة وعوامل الثقة لعملية التحسين في الزمرة P4/mmm.....
46	الجدول (III-6) مواقع الذرات في المركب $CaFeO_{2,0}$ بعد اجراء عملية تحسين في الزمرة
47P4/mmm
48	الجدول (III-7) المسافات البينية بال (Å) في المركب $CaFeO_{2,0}$

قائمة الرموز:

الحروف اللاتينية:	
a	أحد ثوابت الشبكة البلورية [Å].
A	كاتيون.
b	أحد ثوابت الشبكة البلورية [Å].
B	كاتيون.
c	أحد ثوابت الشبكة البلورية [Å].
C	سرعة الضوء $[3.10^8 \text{ m/s}]$ ، عدد القيود المطبقة [-].
d_{hkl}	المسافة البينية بين المستويات الشبكية البلورية [Å].
d_{A-O}	البعد بين الكاتيون A والأنيون O [Å].
d_{B-O}	البعد بين الكاتيون B والأنيون O [Å].
d_{z2}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{x-y}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{xy}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{xz}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{yz}	أوربيتال في الطبقة 3d.
E	طاقة الفوتون [ev].
E_g	مستوي طاقي.
h	ثابت بلانك $[6.626 \times 10^{-19} \text{ J}]$.
K	الطبقة ذات الرتبة الأولى في الذرة.
L	الطبقة ذات الرتبة الثانية في الذرة.
M	الطبقة ذات الرتبة الثالثة في الذرة.
n	عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس [-].
N	عدد نقاط الرسم البياني [-].
O	طبقات ثمانية الأسطح، وهو كذلك محور الدوران للعينة.
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 ديبياي شرر [m].
R_{exp}	أحد عوامل الثقة ويمثل القيمة المتوقعة لعامل الوزن R_{wp} [-].
R_p	عامل شكل الانعراج [-].
R_{wp}	عامل الوزن [-].
T	معامل التحمل "معامل غولدشميت" [-].
T_{2g}	مستوي طاقي
U_{iso}	عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي
Wi	الوزن الاحصائي ويمثل التباين بين المنحنيين [-].
X	الاحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-].
X	أنيون.
Y	الاحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-].
$Y_i \text{ calc}$	الشدة الحسابية أو النظرية [-].

الشدة الأولية الملاحظة أي التجريبية "المتصلة" [-].	$y_{i \text{ obs}}$
الاحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية [-].	Z
العدد الذري [-].	Z

الحروف اليونانية:

الطول الموجي للأشعة السينية	λ
تردد الأمواج [Hz] أو $[s^{-1}]$.	ν
زاوية الانعراج لبراغ $[^\circ]$.	θ

المؤشرات (الدالات):

قرائن ميلر.	hkl
دليل الذرة التي رقمها i في الشبكة البلورية	i

الاختصارات:

معامل التوافق أو معامل جودة التطابق [-].	Gof
ذاكرة الكمبيوتر.	RAM
الأشعة السينية	RX
خلية الوقود ذات الأكسيد الصلب	SOFC

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

مع التطور التكنولوجي والصناعي الكبير الذي يشهده هذا العصر والذي ما زال في تطور أيضا أصبحت معظم الأشياء من حولنا إن لم تكن جميعها تعتمد على الكهرباء لذلك بدأ العلماء بالبحث عن وسائل وطرق تمكنهم من إنتاج الطاقة الكهربائية، وإحدى هذه المصادر الرئيسية هي ما يعرف بخلايا الوقود والتي هي عبارة عن وسيلة تستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية المتواجدة إلى طاقة كهربائية نتيجة لتفاعل سائل الهيدروجين مع سائل الأوكسجين أيضا فنتج عن هذا التفاعل كمية من الماء بالإضافة إلى طاقة كهربائية.

لقد تم اختراع تقنية خلايا الوقود في إنجلترا في منتصف القرن التاسع عشر ميلادي على يد وليام جروف William Grove منذ قرابة 180 عاما حيث لم يكن يعلم أن اختراعه الذي وضعه في العام 1839م سيحل مشكلة تواجه العالم في القرن الواحد والعشرين ويساعد على صنع خلايا الوقود التي يمكن عن طريقها الحصول على الكهرباء من الهيدروجين أو الكحول دون أي عملية احتراق، وبذلك يكون قد حل المعادلة الصعبة وهي الحصول على طاقة نظيفة من غير أن نلوث البيئة وبأقل أسعار.

فمنذ اختراع خلية الوقود من النوع SOFC والعلماء يأملون للوصول إلى صنع خلايا ذات كفاءة عالية تعمل بمواد تكون حرارة تشغيلها ضمن درجة الحرارة العادية، إذ تصل فاعلية العديد منها حاليا حوالي 60% إلا أن أكبر مساوئها هو درجة حرارة تشغيلها العالية والتي تصل حاليا إلى 500 درجة مئوية وهذا ما يؤدي إلى طول فترة الاقلاع [1] ولهذا السبب تتطلب مواد أعلى لتصنيعها، ومعالجة هذا الاشكال سيخفض من تكلفة الخلايا وتضمن اعتماديتها على المدى الطويل، لذا فمن الضروري معرفة الآلية المسؤولة عن ذلك، فكل الأسباب جعلت الباحثين يبحثون ويطورون في المواد الخاصة بتصنيع الالكتروليت الذي يملك بنية ذو طبيعة مسامية، ويرجع الفضل للتقدم السريع في هذا المجال إلى تطور علم البلورات الذي يهتم بدراسة البلورات من حيث تركيبها الداخلي، وذلك باستعمال تقنيات الكشف التي تتجنب إتلاف المادة وهدر الوقت، كالكشف بالأشعة السينية التي تم اكتشافها عام 1895م فلقد فتحت هذه الأخيرة آفاقا واسعة للتعرف على معظم البنى البلورية للمواد وبالتالي التنبؤ بكل الخصائص الكيميائية التي تملكها [2].

إن المواد التي تدخل في تركيب الخلية (SOFC) عديدة منها، مركبات البراونمليريت والأكسوفرات التي هي ذات أصل بروفسكيتي وهي ما ينطبق على المركب $CaFeO_2$ الذي سيتم عرضه في هذا العمل من أجل دراسة وتحديد بنيته البلورية بواسطة تقنية انعراج الأشعة السينية مستعينا بطريقة Rietveld للتحسين المنضوية ضمن البرنامج Rex Powder diffraction.

ولتحقيق هذه الدراسة سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول:

الفصل الأول: سيتم التطرق فيه إلى مركبات البروفسكيت، البراونمليريت والاكسوفرات وتطبيقاتها حيث تستهل الدراسة بنبذة تاريخية عن بنية البروفسكيت ومفاهيم عامة ثم الوصف العام لها، كذلك دراسة استقرار هذه البنية من خلال العاملين بالإضافة إلى خواص وتطبيقات بنية البروفسكيت، يليها المشتقات البروفسكيتية وذلك تحت عنوان بنية البروفسكيت، ثم يتم التعرّيج علي بنيتي البراونمليريت والاكسوفرات.

الفصل الثاني: يتضمن تقنية انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز التقنيات في العالم لتحديد البنى البلورية، ونبدأ أولا بإعطاء لمحة تاريخية عن الأشعة السينية ثم التعرف على طبيعتها وطرق انتاجها والأطياف المميزة لها، لتنتقل بعدها إلى مفهوم انعراج الأشعة السينية والمستويات الشبكية الذي يحدث على مستواها الانعراج والقانون الذي يتحكم فيها وهو قانون براغ، بالإضافة إلى الطرق التجريبية للإنعراج بداية

من البلورات الأحادية التي نخرج فيها على طريقة لاوي والبلورة الدوارة وكذلك طريقة الأفلام المتحركة، وصولاً إلى انعراج الأشعة السينية على المساحيق حيث سندرس فيه آلية ديبيي شيرر وطريقة المسحوق باستعمال العداد وفي الأخير عرض لكاشفات الأشعة السينية.

الفصل الثالث: سنقسمه إلى جزأين:

الجزء الأول: سندرس فيه كيفية تحضير عينات من مركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ بطريقتي المحلول الصلب (Solution Solide) و المحلول الهلامي (Sol-Gel) ثم تسجيل بيانات انعراج الأشعة السينية على العينات المحضرة باستخدام جهاز الانعراج الآلي ثم معالجة وتحسين النتائج باستعمال برنامج Rex Powder diffraction بالاستعانة بطريقة Rietveld.

أما في الجزء الثاني: فسندرس فيه بدراسة عينة من المركب CaFeO_2 المحضر سابقاً وتسجيل بيانات انعراج الأشعة السينية ومعالجتها وتحسين النتائج باستعمال نفس البرنامج Rex Powder diffraction بالاستعانة بطريقة Rietveld أيضاً.

وفي الأخير نختم بملخص عامة حول هذا الموضوع.

قائمة المراجع

مراجع المقدمة العامة

[1] ملور سارة تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم. مذكرة ماجستير في الفيزياء. جامعة قسنطينة1، 2013.

[2] T. A. Girard, A. Morales, G. Waysand, Superconductivity and Particle Detection, Proceedings of the International Workshop, Toledo, Spain, 20 – 24 April 1994.

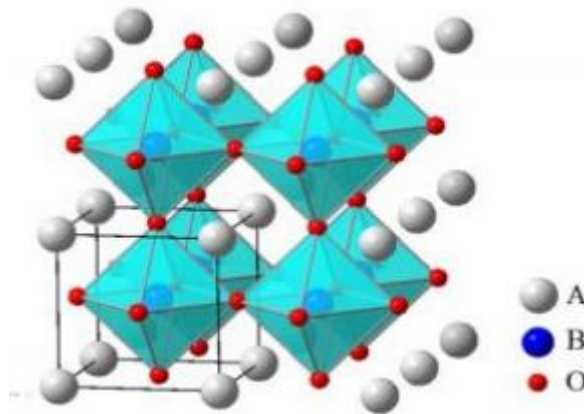
الفصل الأول

مركبات البراوونمليريت

وتطبيقاتها

I-1- بنىة البيروفسكيت :

اكتشفت مادة البيروفسكيت (Pérovskite) لأول مرة عام 1839 في جبال الأورال في روسيا وسميت بهذا الاسم تيمناً بالعالم الروسي ليف بيروفسكي (LevPerovski) فالبيروفسكيت هي مادة تتمتع بهيكلية بلورية خاصة، وقد سبق لعلماء المواد أن بدأوا بإثبات الإمكانية الفولتضوئية للبيروفسكيت عام 2009، ومنذ ذلك الوقت قامت العديد من المجموعات البحثية بتوليف البيروفسكيت ذات الفعالية الفولتضوئية وهي مشابهة للعديد من تلك الخلايا الشمسية التجارية، كذلك فإن البيروفسكيت هي أكثر فعالية من السيليكون في تحويل بعض أجزاء الطيف الضوئي إلى كهرباء، لذا فإن فعالية استخدام البيروفسكيت تأتي من خلال مساهمتها في زيادة إنتاج الطاقة في غالبية الخلايا الشمسية وبالتالي تكاملها مع مادة السيليكون وليس استبدالها بها [1].



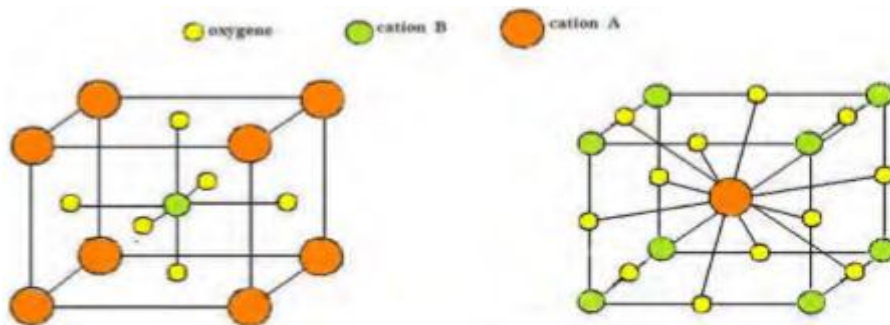
الشكل (I-1) بنىة البيروفسكيت [1].

I-1-1 - مفاهيم عامة

ان معظم المواد الخزفية المستعملة تملك بنىة بلورية تسمى البروفسكيت وهي من الشكل ABO_3 بحيث أن التعادل الكهربائي للشبكة البلورية يفرض أن يكون كلا من الكاتيونين مشحونين [2].

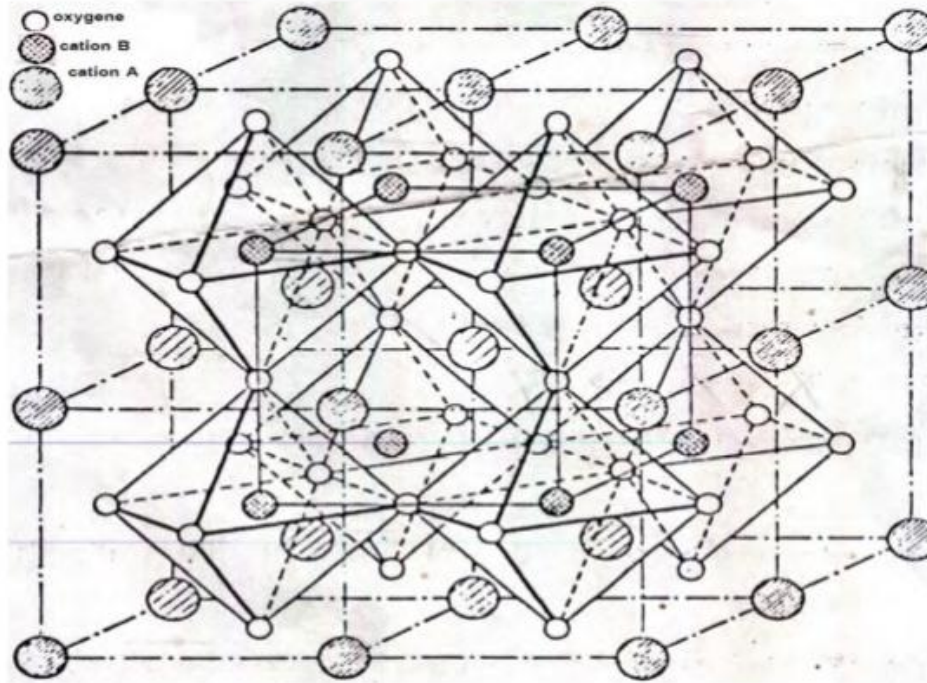
I-1-2- توزيع الأيونات :

يمكن للخلية الأساسية لبنىة البروفسكيت أن تمثل بمكعب رؤوسه A والأيون B يحتل مركزه بينما أيونات الأوكسجين تكون في مراكز وجوه المكعب كما هو مبين في الشكل



الشكل (I-2) خلية ABO_3 [2].

كما أن الأيون A ينتمي إلى ثماني خلايا أساسية محاط بـ 12 أيون أكسجين و الأيون الذي يتموضع في مركز ثماني وجوه ذو تعبئة (cfc) من أيونات الأوكسجين، محاط بستة أيونات أوكسجين كما هو مبين في الشكل 3-I الذي يمثل مجموعة الثمانيات المتشكلة من أيونات الأوكسجين [2].



الشكل (3-I) ثماني الأيونات في الخلية البروفسكيتية [2].

3-1-I وصف بنية البروفسكيت :

إن البروفسكيت هي أي مادة لها نفس الصيغة الكيميائية لمعدن أكسيد تيتانات الكالسيوم CaTiO_3 الطبيعي، ويشير هذا المصطلح إلى مجموعة المركبات التي لها الشكل العام ABO_3 ، كما تتميز ببنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية $(\text{Pm}\bar{3}\text{m})$ في الحالة المثالية وهي تضم أكبر عدد ممكن من عناصر الجدول الدوري لمندلييف: A و B حيث (A^{+m}) هو كاتيون من عائلة المعادن القلوية - الترابية أو المعادن الانتقالية و (B^{+n}) هو كاتيون من المعادن الانتقالية أو الترابية النادرة.

ومن أجل تشكيل بنية أكسيد البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي أكسدة الثنائية $(\text{A}^{+m}, \text{B}^{+n})$ أي m و n على التوالي مساوي إلى +6 وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل حجماً B^{+n} في رؤوس المكعب وتشغل الأيونات O^{2-} مركز الحواف أما الكاتيون A^{+m} فيكون في مركز المكعب.

و بالاعتماد على أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين:

1. بنيت بروفسكيتية بسيطة: في هذه الحالة يكون الكاتيونان A و B مشغولان من طرف واحد من الذرات مثل: SrTiO_3 و PbTiO_3 ...
2. بنيت بروفسكيتية معقدة: في هذا النوع من التركيبة البنوية فإن المواقع A و B تحتل من طرف نوعين من الذرات مثل: $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ [4-3]

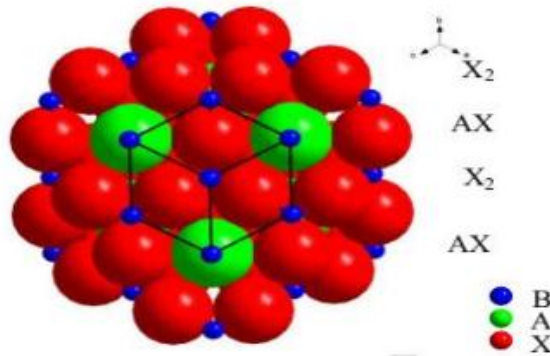
4-1-I – شروط استقرار بنية البروفسكيت:

تتمحور شروط استقرار بنية البروفسكيت على عاملين مهمين الأول يدعى معامل التحمل (Le Facteur de Tolérance) والثاني فعل يان- تايلر (L'effet Jahn-Teller).

4-1-I – 1-معامل التحمل (Le Facteur de Tolérance): [1، 6، 9]

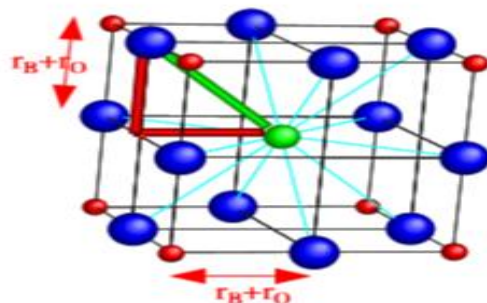
من أجل فهم ودراسة بنية البروفسكيت عرف غولدشميت Goldschmidt عام 1927م مقدار يتعلق بأبعاد الخلية سمًا معامل التحمل (معالم غولدشميت)، يعرف على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية. ينشأ هذا المعامل من المرونة القصوى لبنية البروفسكيت فيما يتعلق باستبدال الأيونات أو الكاتيونات، ويمكن تعريفه أيضا على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات AX و BX₂ على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم "تحمل" الأيونات أم لا من قبل البروفسكيت، ومن المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تعطي ما يسمى بـ "بنية البروفسكيت المثالية" بالإضافة إلى أنه يمكن اعتباره مؤشر لمعرفة نوع الخلية.

كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى (كما هو مبين في الشكل 4-I).



الشكل (I-4) خلية الوحدة للبروفسكيت يوضح تناوب الطبقات AX و BX₂[5].

بالاستناد إلى الحالة المثالية المكعبة لبنية البروفسكيت ABO₃ فإن حجم الكاتيونان A و B يلعب دورا أساسيا في الخلية لتكون مستقرة أو مشوهة، وفهم هذه النقطة سنعتبر مثلث متساوي الساقين (حيث r_A و r_B و r_O تمثل أنصاف أقطار الأيونات A و B و O على التوالي) وطوله الجانبي r_O+r_B ووتره r_A+r_O كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (I-5) أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة ABO₃[6].

وبالتالي فإنه يمكن كتابة:

$$2(r_B+r_0)^2=(r_A+r_0)^2 \quad (1-I)$$

$$\sqrt{2}(r_B+r_0)=(r_A+r_0) \quad (2-I)$$

$$\frac{(r_A+r_0)}{\sqrt{2}(r_B+r_0)}=1 \quad (3-I)$$

وتكون هذه العلاقة محققة في حالة البنية المكعبة للبروفسكيت، وبصفة عامة فإن هذه البنية تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$t = \frac{(r_A+r_0)}{\sqrt{2}(r_B+r_0)} = 1 \quad (4-I)$$

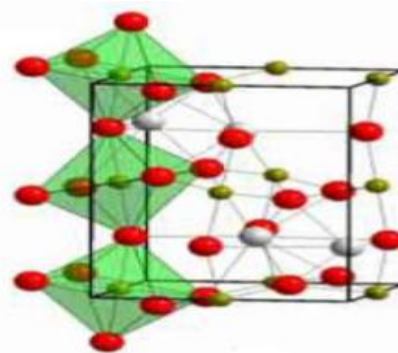
كما يمكن كتابة العلاقة (4-I) بالشكل الآتي:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (5-I)$$

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

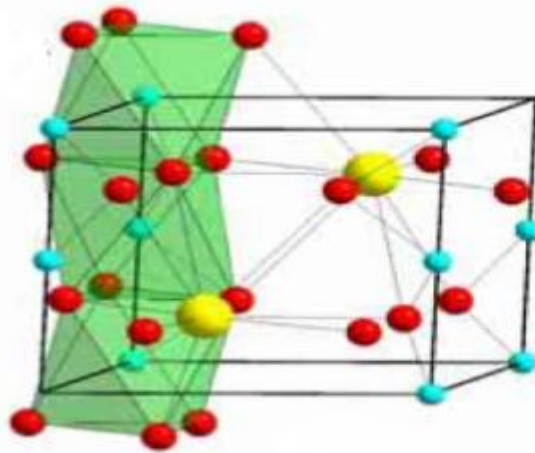
d_{B-O} : البعد بين الكاتيون B والأيون O.

فالبنية البروفسكيتية المكعبة المثالية تتوافق مع قيمة $t = 1$ حيث تكون أنصاف أقطار ذراتها $r_A = 1.44 \text{ \AA}$ ، $r_B = 0.605 \text{ \AA}$ و $r_O = 1.40 \text{ \AA}$ فإذا كان الأيون A أصغر من القيمة المثالية فإن t يصغر كذلك بقيمة تقل عن 1، ونتيجة لذلك سوف يميل ثماني الأسطح BO_6 لأجل ملء الفضاء حيث أن انخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية، فمن أجل القيم الصغيرة لـ t تكون البنية معينة مستقيمة من صنف الأكسيد $GdFeO_3$ ويكون عندها $t = 0.81$ وأبعادها $r_A = 1.017 \text{ \AA}$ و $r_B = 0.78 \text{ \AA}$ كما هو موضح في الشكل (6-I) أما بالنسبة لبنية المينيت $FeTiO_3$ فإن المعامل t يكون أقل من 0,8. —



الشكل (6-I) تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية معينة مستقيمة (Orthorhombique) [6].

كذلك نشير إلى تواجد تشوهات بنيوية أخرى، فعند كبر الكاتيون A أو صغر الكاتيون B يكون $t > 1$ وتكون البنية عندئذ سداسية، وهذا نتيجة لانحرافات في بنية البروفسكيت المستقر ونذكر على سبيل المثال البنى من نوع $BaMnO_3$ ففي هذه الحالة يتم تكديس الطبقات القريبة وتترتب بطريقة سداسية (Hexagonal) مقارنة مع البنية المثالية، مما يؤدي إلى تشارك ثمانية الأسطح BO_6 أوجهها كما هو موضح في الشكل (7-I).



الشكل (7-I) تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية [8].

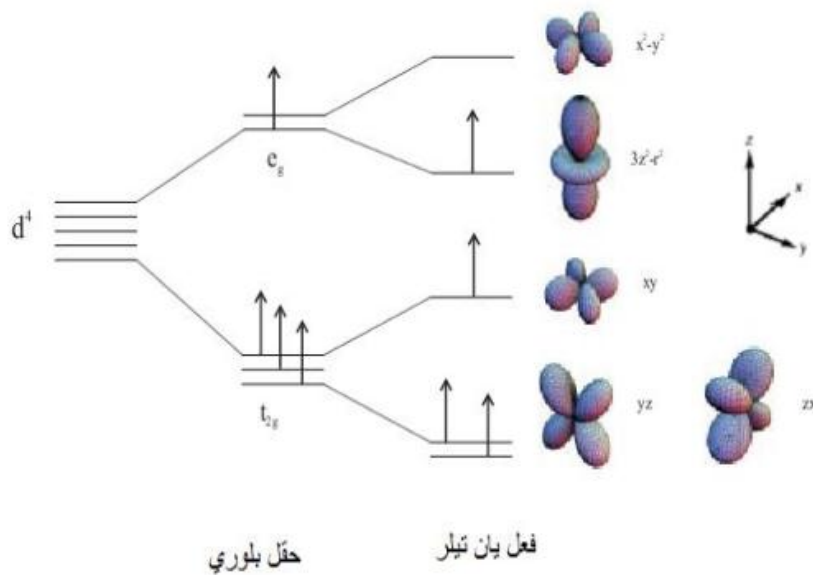
4-1-I-2- فعل يان تيلر (L'effet Jahn-Teller):

إن تشوّه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانية الأسطح BO_6 ، وهذا التأثير يسمّى بفعل يان تيلر (L'effet Jahn -Teller) ولقد عرفه العالمان آرثر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات) مع الأوكسجين المحيط بها كما يمكن أن نعرفه بالنظرية التالية " كل جزيء غير خطي، لا يمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها انحلال في الحالة المستقرة".

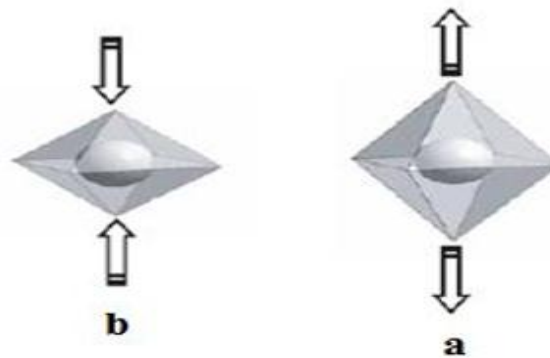
إن الكاتيونات B المتموضعة في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3d إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$) بالإضافة إلى أنه يمكن لهذه الأوربيتالات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستوى طاقة T_{2g} و E_g حيث أن T_{2g} يتكون من ثلاث أوربيتالات و E_g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

إن تأثير يان تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في E_g و T_{2g} ، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعاً إلى عدد الإلكترونات وحالات دوران السبين (أعلى وأسفل).

وبالإضافة إلى ذلك أن مستويات الأوربيتالات E_g و T_{2g} تنخفض مفضولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوّهة والتقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (8-I) وبالتالي يحدث تشوّه في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B كما أسفنا الذكر سابقاً والشكل (9-I) يوضح ذلك [9 ← 11].



الشكل (8-I) انقسام الطبقة الالكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان تايلر (J-T) [9].



الشكل (9-I) تشوه ثنائي الأسطح بتأثير فعل يان تايلر من خلال الاستطالة و الضغط (p) [10].

I-1-5- الخواص الفيزيائية للبروفسكيت والتطبيقات الممكنة: [2]

لقد ركزت الكثير من الأبحاث العلمية على الأكاسيد البروفسكيتية ABO_3 منذ اكتشافها، وتكمن أهمية هذه الفئة من المركبات من خلال ثماني الأسطح BO_6 لأن أغلبية الأيونات A من العناصر القلوية أو القلوية الترابية النادرة وهذه الأنواع لن تساهم في الحالات الالكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطيسية فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص التوصيل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الالكتروني للايون B وبالتالي يمكن اعتبار المركب $SrTiO_3$ عازلا لأن المعدن Ti لا يملك أي الكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة) على عكس المعدنين Ni و Cu اللذان يملكان الكترونات في عصابة النقل وبالتالي تجعل المركبات $LaNiO_3$ و $LaCuO_3$ موادا ناقلة، كذلك فإن البروفسكيت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات كما هو موضح في الجداول (1-I).

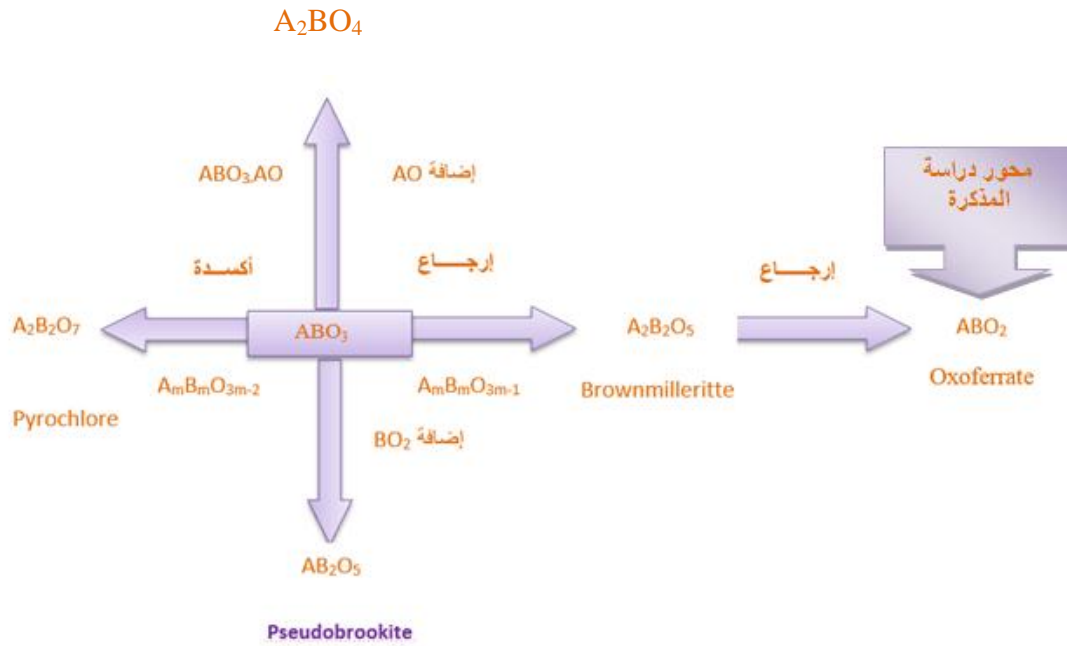
الجدول (1-I) خواص بعض المركبات البروفسكيتية والتطبيقات الممكنة له. [2]

المركب	الخاصية الفيزيائية	التطبيقات
CaTiO ₃	عازل	أمواج الميكروويف
BaTiO ₃	فيرو كهربائي	ذاكرة الكمبيوتر (RAM)
Pbzr _{1-x} Ti _x O ₃	بييزو كهربائي (كهروضغطي)	المجسمات
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	شبه ناقل	أشباه النواقل
Y _{0,33} Bd _{0,67} CuO _{3-x}	ناقلية فائقة	كواشف الاشارات الكهرومغناطيسية
(Ln, Sr)CaO _{3-x}	الناقلية المختلطة للالكترولونات الأيونات	نشر الغاز في الأغشية
BaInO _{2,5}	ناقل أيوني	الكتروليت خلية الوقود الصلب
AMnO _{3-x}	مقاومة مغناطيسية كبيرة	رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة

ميزه النقل الأيوني المذكورة في الجدول (1-I) وخاصة أيونات الأوكسجين مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود، فلقد استخدمت مواد ذات ناقلية سريعة للأوكسجين منذ فترة إلا أن درجات الحرارة تقارب 1000 درجة مئوية ولذا تجري الدراسات اليوم للبحث عن مواد تعمل في درجات حرارة منخفضة لأن هذه الأخيرة من شأنها تسهيل تشغيل هذه التطبيقات، فعلى سبيل المثال المشتق البروفسكيتي BaInO_{2,5} له أهمية بالغة في هذا المجال، إذا أثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها امكانية التوصيل الأيوني في درجات حرارة منخفضة. أما عن ميزة الفيرو كهربائي للمركب BaTiO₃ المذكور في الجدول (1-I) فهي احتفاظ البلورة بخاصية الاستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد، يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل t بقيمة 1,06 لأن الأيون Ti^{+4} إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الأسطح، لذلك سوف يتراخي نحو خمسة أيونات أوكسجين في الجسم الثماني وتخضع كل الأيونات المجاورة لهذا الفعل وبناءً على ذلك سيتم تشكيل ثنائي قطب دائم في المجال الكهربائي وتعد الفيرو كهربائي خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي قطب كهربائي. في عام 1986 اكتشفت بعض المشتقات البروفسكيتية والتي رشحت لأن تكون ذات ناقلية فائقة عند درجات الحرارة العالية وهي تتضمن العديد من المواد، هذا الاكتشاف ساهم في تعزيز العلم الذي يتعلق بمجال أكاسيد المشتقات البروفسكيتية، وكان أول مركب عرف حينها ذو ناقلية فائقة هو $La_{2-x}Ba_xCuO_4$.

6-1-I- المشتقات البروفسكيتية:

إن بنية البروفسكيت كغيرها من البنيات ينتج عنها العديد من الأطوار التي يمكن أن تظهر من خلال عدم التجانس في بنية البروفسكيت (Non stoichiométrie) كما هو موضح في الشكل (10-I) فعلى سبيل المثال يمكن الحصول على المشتقات بإضافة AO أو BO₂ فينتج عنهما الطور A₂BO₄ و AB₂O₅ على التوالي كما أن أكسدة البروفسكيت تعطي المركب A₂B₂O₇ وأما إرجاعه في المرة الأولى فتنبثق عنه البنية A₂B₂O₅ التي تسمى البرونمليريت، وارجاعه للمرة الثانية تعطي المركب ABO₂.

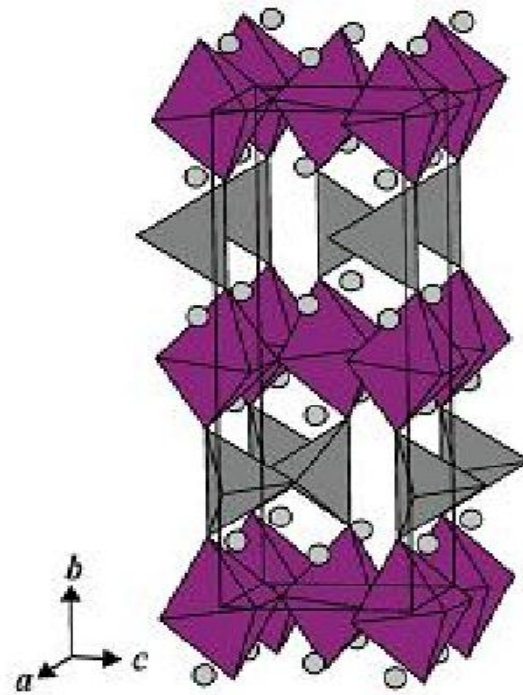


الشكل (I-10) المشتقات البروفيسكتية

ان المقصود بالطور أو الناتج $A_2B_2O_4$ أو ABO_2 هو البنية التي يتم الحصول عليها من خلال ارجاع البراونمليريت $ABO_{2.5}$ عن طريق انشاء شواغر الأوكسجين (إخلاء لبعض أماكن الأوكسجين) وبالتالي الحصول على $ABO_{2.0}$ [5].

I-2- بنية البراونمليريت:

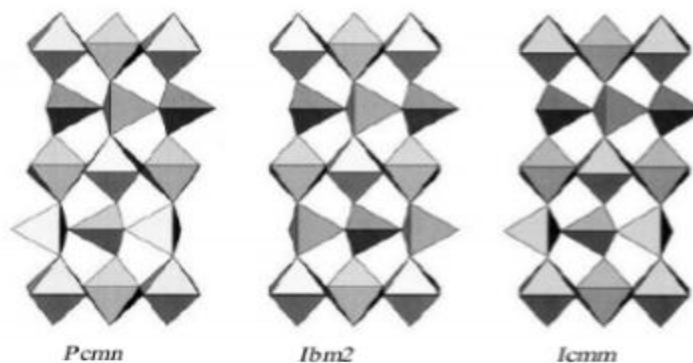
لقد سميت بنية البراونمليريت بهذا الاسم نسبة إلى العالم براونمليير (Brownmiller) الذي اكتشفها عام 1928 برفقة العالم هانسن (Hansen) عندما قام بأول دراسة على المركبات التالية: Fe_2O_3 $Al_2O_3 \cdot 4CaO$. حيث تمكنا من اثبات أن الهيكل العام للبراونمليريت $A_2B_2O_5$ يتكون من تناوب طبقات رباعيات الأسطح BO_4 (يرمز لها بالرمز T) وثمانيات الأسطح BO_6 (يرمز لها بالرمز O) بالتوازي على طول المحور b كما هو موضح في الشكل (I-11).

الشكل (I- 11) بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ [12].

إن البحوث العلمية الجارية في علم البلورات بيّنت أن هذه المركبات تتبلور في الزمرة الفضائية $Imma$ إلا أن الدراسات الحقيقية الأولى في علم البلورات بواسطة انعراج الأشعة السينية التي حققت من طرف العالم برتوت (Bertaut) على بلورة أحادية لقيت غموضاً في إيجاد الحلول البنيوية، وباستعمال الطريقة الاحصائية حدّدت هذه الأخيرة وأثبتت أنها تحقق الشرط $h + k + l = 2n + 1$ والتي تنتمي إلى شبكة برافي من النوع P وهي الزمرة الفضائية $Pnma$.

ومن جهة أخرى حققت دراسات بنيوية للمركبات المتماثلة $CaFeO_{2.5}$ ، $Sr(Fe,Co)O_{2.5}$ ، $SrFeO_{2.5}$ ، $BaInO_{2.5}$ ، $SrMnO_{2.5}$ ، حيث تم دراستها بواسطة انعراج النترونات لأنها التقنية الأكثر حساسية لذرات الأوكسجين وتعطي وصف أكثر دقة لتسلسل رباعيات الأسطح BO_4 وكل هذه الأبحاث أثبتت أن أطوار البراونمليريت يمكن أن تتبلور في احد المجموعات الفضائية $Imma$ ، $Pnma$ أو $I2mb$ كما يوضحه الشكل

[5].(12-I).



الشكل (I- 12) الزمر الفضائية الممكنة لتبلور البراونمليريت [13].

I-3- الأكسوفيرات:

في خضم البحوث العالمية الحديثة من أجل البحث عن مركبات تصلح لاستعمالها كجزء في خلية الوقود، استطاع مجموعة من العلماء وعلى رأسهم تسوجيموتو (Tsujimoto) من تحويل المركب $\text{SrFeO}_{2.87}$ إلى SrFeO_2 . إن الأكسدة و الإرجاع بين SrFeO_2 و SrFeO_3 يتم عبر المركب البيني من النوع براونمليريت $\text{SrFeO}_{2.5}$ ، وتبدأ هذه العملية انطلاقاً من درجة حرارة منخفضة نسبياً وتقدر بـ 400K مما يجعل هذه المواد قابلة لمجموعة متنوعة من التطبيقات بما في ذلك النقل الأيوني بواسطة الأكسجين، امتصاص غاز الأكسجين و التحفيز الكيميائي [14].

I-4- الناقلية الأيونية:

إن نقصان الأوكسجين في بنية البروفسكيت تسمح بإيجاد شواغر تمكنها من نقل الأيونات عبرها من مكان لآخر، فالموصلية الأيونية تعتبر عنصر وظيفي في هذه البنيات فهي تعتمد على حجم ذلك الأيون والشواغر التي يمر خلالها.

في السنوات الأخيرة حاول الباحثون تطوير بعض المركبات من خلال تطبيق بعض المعايير وذلك لتحضير مواد جديدة من فئة البروفسكيت ومشتقاتها كالبراونمليريت تعرف بالأكاسيد ذات الناقلية العالية للأيونات. ففي عام 1990 قدم (Goodenough) وزملاؤه تقريراً عن الناقلية الأيونية لبنية البراونمليريت $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ حيث تبلغ الموصلية الأيونية لهذا المركب لأيونات الأوكسجين حوالي 5×10^{-3} s/m في درجة حرارة 700°C [15].

الخلاصة

تشير التقديرات إلى أن أكثر من 50% من حجم القشرة الأرضية هي مركبات معدنية بروفسكيتية وقد رجّحت هذه العائلة لتكون من أفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وتعتبر هذه الفئة من الأكاسيد مصدر لبنيات أخرى تشتق منها كالبراونمليريت والأكسوفيرات، وهذه الأخيرة تنتج ضمن شروط خاصة مؤثرة مثل درجة الحرارة وقابلية تشكل الذرات مع بعضها في تلك البنية حيث أنّ بعض الذرات تفضل بنية خاصة تتشكل فيها دون غيرها، وهذه الأخيرة تنتج عن طريق إزالة صفوف من ذرات الأوكسجين بالتناوب في طبقات ثماني الأسطح، وبالتالي تتشكل فجوات يمكن أن يحدث من خلالها التوصيل الأيوني الذي يعد ميزة مهمة لهذه الأكاسيد [15].

مراجع الفصل الاول

[1] Y. BOUZNIT "Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane", mémoire ingénieur d'état, université de Jijel, Algérie (2007).

[2] ملور سارة تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم. مذكرة ماجستير في الفيزياء. جامعة قسنطينة 1، 2013.

[3] F. Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with perovskite related structures", doctoral thesis in structural chemistry, university of Stockholm, (2006).

[4] G. ETCHEGOYEN, "Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, thèse de doctorat , université de Limoges, France (2005).

[5] M. S. Mahboub, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$)", thèse doctorat, université mentouri, Constantine, Algérie, (2012).

[6] C. B. Jurca, synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, université paris XI, 2004.

[7] A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, oxford science publications (1995).

[8] For structural details of the discussed perovskites we refer to the inorganic crystallographic structure database (ICSD), FIZ Karlsruhe, Germany, (2005).

[9] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale", thèse de doctorat, université de Caen, France (2002).

[10] R. M. Michel, "Electronic structure study of copper containing perovskites", Doctoral thesis, university college London, UK, (2010).

[11] C. Carrétéro, "Hétéro-structures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ", thèse de doctorat, université Pierre et marie curie, France (2010).

قائمة المراجع

[12] Z. Hany, "Synthesis and characterization of cobalt-containing perovskite type oxides", Ph.D. thesis, university of Birmingham, UK, (2010).

[13] س- حريز بلقاسم تحديد البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$ باستعمال انعراج الأشعة السينية "مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2013).

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

[15] T. A. Girard, A. Morales, G. Waysand, Superconductivity and Particle Detection, Proceedings of the International Workshop, Toledo, Spain, 20 – 24 April 1994.

الفصل الثاني

دور الأشعة السينية في

تحديد البنى البلورية

II- انعراج الأشعة السينية على المساحيق:

ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي وكانت المعلومات التي تجمع بواسطة العلماء مجرد قياسات للزوايا بين أسطح البلورات والتحليل الكيميائي وقياسات لخواصها الطبيعية، أما المعلومات عن التركيب الداخلي لها فكانت المعلومات قليلة على الرغم من أنه كانت هناك بعض التكهنات بأن البلورات تتركب من ترتيب دوري منتظمة لوحدة معينة، ومن ناحية أخرى كانت توجد دلائل على أن الأشعة السينية ما هي إلا أشعة كهرومغناطيسية منذ اكتشافها أصبحت أي دراسة علمية تعتمد على هذا العلم [1].

لذلك سنحاول في هذا الفصل توضيح هذه التقنية من خلال تبيان طبيعة الأشعة X وطريقة إنتاجها وخواصها.

1.II. نبذة تاريخية عن الأشعة السينية :

لقد تم اكتشاف الأشعة السينية في صيف 1895 بواسطة العالم الألماني رونتجن (Roentgen)، فقد كان رونتجن مهتما بتوليد أشعة المهبط وبالصدفة لاحظ حدوث انبعاث وميض من شاشة مفلورة (Fluorescent) موضوعة على مسافة معينة عند حدوث تفريغ كهربائي في أنبوبة أشعة المهبط. منذ تلك اللحظة كرس رونتجن طاقته لدراسة خصائص هذه الأشعة السينية (الأشعة المجهولة) وقد قوبل هذا الاكتشاف بكثير من الاهتمام في الأوساط العلمية وما لبث أن استخدم في التصوير في المجال الطبي. تمخضت الخمس عشر سنة اللاحقة فقط عن معلومات قليلة عن طبيعة هذه الأشعة الموجية حيث استطاع العالم ماكس فون لاوي (Max Von Laue) عام 1912 الجزم بذلك عمليا حيث استطاع بمساعدة كنيبيغ وفريدريك (Knipping and Friedrich) بعد عدة محاولات إجراء تجربة ناجحة لتشتت الأشعة السينية عن بلورة كبريتات النحاس وقد لوحظ وجود بقع منتشرة حول البقعة المركزية مكان سقوط الأشعة على اللوح نتيجة تشتت الإشعاع بواسطة المستويات الذرية للبلورة وقد توصلوا بشكل قاطع إلى استنتاج أن الإشعاع يتكون من موجات وأن البلورة تتركب من ذرات مرتبة في شبكة فضائية.

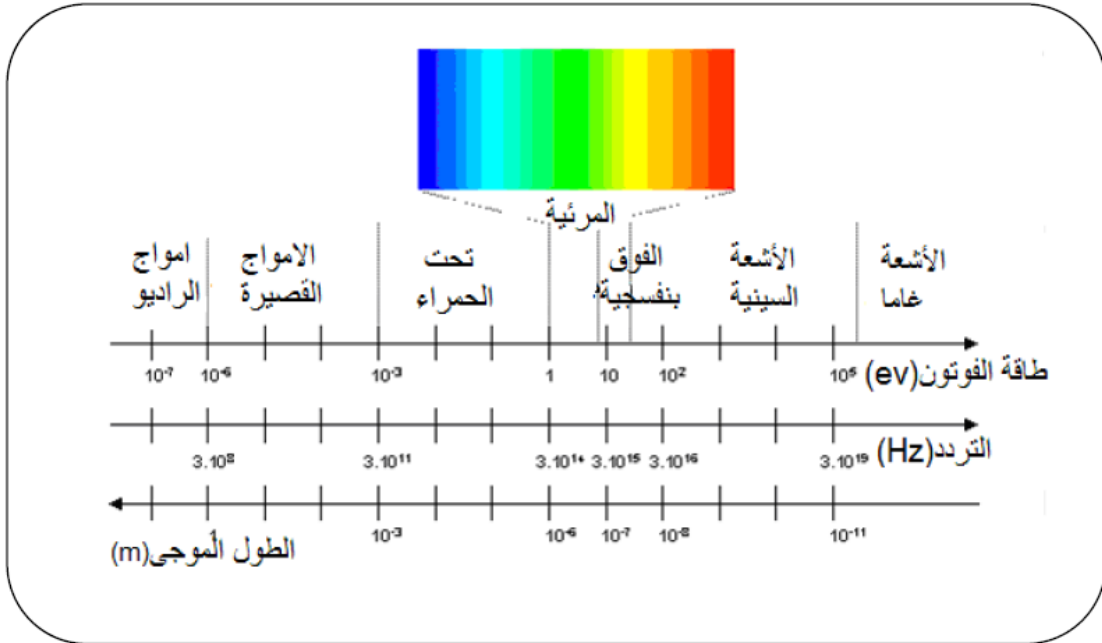
إن قوة هذه الأشعة التي بدت هائلة من خلال اختراقها الجدران المعتمدة وكشفها عن داخل جسم الإنسان أعطى لهذا الاكتشاف العلمي شهرة كبيرة، فتطورت الأبحاث حول استعمال هذه الأشعة في مجالات عديدة حيث كانت أول تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات، فبواسطة انعراج هذا النوع من الإشعاعات على الأجسام الصلبة أصبح بإمكان العلماء و الباحثين تحديد كل المعلومات التي تتعلق بالبلورات من زوايا وزمر فضائية وابعاد خلية وحدتها بعد ما كان ذلك غير متاح من قبل [1].

2.II. الأشعة السينية :

من بين الأساليب الأكثر شيوعا لدراسة الحالة البلورية للمواد الصلبة نذكر تقنية انعراج الأشعة السينية.

1.2.II. طبيعة الأشعة السينية: [2]

ان الأشعة السينية في الأساس عبارة عن موجات كهرومغناطيسية مثل المرئية، فوق البنفسجية، تحت الحمراء، الأمواج القصيرة، أمواج الراديو والأشعة جاما. حيث يتم تقسيم وتسمية هذه المجموعة من الامواج حسب الطول الموجي كما هو موضح في الشكل (II-1):



الشكل (II-1) الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية [3].

وهي تقع بين نطاق يمتد بين الأشعة غاما العالية الطاقة وفوق البنفسجية الأقل طاقة بالتالي فهي أشعة غير مرئية ترددها كبير وطول موجتها صغير و يعبر عنه بالأنغشتروم Å اذ يتراوح بين (0,1 Å-100 Å) هذه الحدود ليست دقيقة فهي تختلف باختلاف طريقة إنتاجها أي ما يعادل مجال طاقي (0,1Kev-100Kev) فهذه الطاقة كافية لنقل الإلكترونات من الطبقات الداخلية للذرات بين المستويات.

وللأشعة السينية عدة ميزات، حيث تملك أساسا طبيعة مشتركة تميزها في تفاعلاتها مع المادة، فالوسيط الذي يميز كلا منها هو طول الموجة (λ) أو طاقة الفوتون E الذي هو جسم ذو كتلة معدومة غير مشحون ينتقل بسرعة الضوء وينقل كمية طاقة مكممه.

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

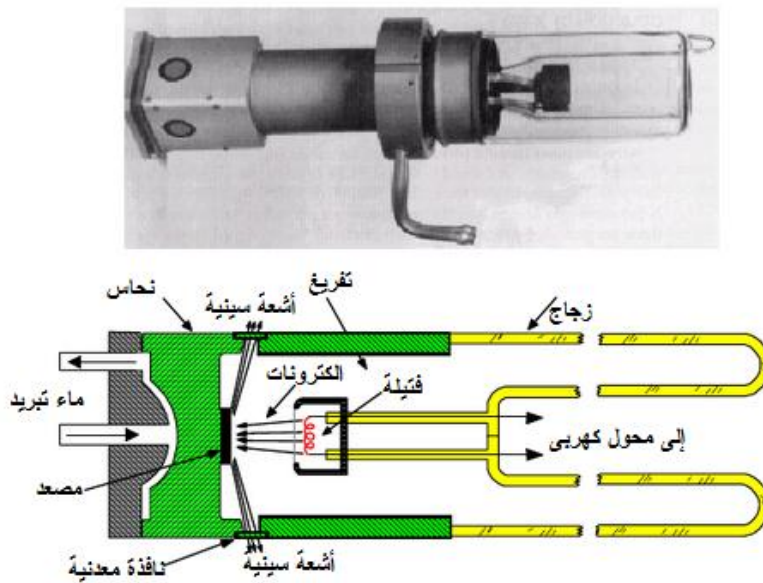
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث: h ثابت بلانك $6.63 \times 10^{-34} \text{ JS}$ ، c : سرعة الضوء ($C=3 \times 10^8 \text{ m/s}$) هو الطول الموجي.

ويتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0,5Å إلى 2,5Å.

II.2.2. إنتاج الأشعة السينية:

يمكن توليد الأشعة السينية بواسطة جهاز عبارة عن أنبوبة مفرغة تحتوي على مصعد (هدف) ومهبط كما هو مبين في (الشكل II-2) فعند تسخين المهبط بواسطة فتيلة تنبعث منه إلكترونات يتم تسريعها نحو المصعد بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد والمهبط. تصطدم الإلكترونات المسرعة بالمصعد فتتولد أشعة سينية تنبعث منه لتخرج من فتحة جانبية (نافذة) عبارة عن غشاء رقيق من معدن، وحيث أن معظم طاقة الإلكترونات المسرعة تفقد عند الاصطدام بالمصعد على شكل طاقة حرارية (99% طاقة حرارية و 1% توليد أشعة)، لذا يجب أن يصنع المصعد من معدن له درجة انصهار عالية ويجب أن يكون ذو كتلة كبيرة لإطالة عمر التشغيل. يتم تبريد المصعد بواسطة دائرة تبريد (مائية) للتخلص من الحرارة المتولدة الزائدة، يكون فرق الجهد بين المهبط والمصعد كبيرا ويتراوح بين 10 و50 كيلو فولت (وأحيانا أكثر من ذلك) [1].



الشكل II-2 صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية [1].

ونميز نوعين من الأطياف عند إنتاج الأشعة السينية:

- 1- الطيف المستمر
- 2- الطيف المميز

II.2.2.1. الطيف المستمر:

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

ويمكن تلخيصه بالمعادلات التالية:

$$w = e \cdot v = hv_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (1 - II)$$

$$\lambda_{min} \cdot \text{Å} = \frac{h \cdot c}{e \cdot v} = \frac{12394}{v(\text{volt})} \quad (2-II)$$

وحيث إن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري لمادة المصعد، لذا يستخدم عادة مصعد من عنصر ذي عدد ذري كبير ويطبق عليه جهد كهربائي مرتفع [4].

II.2.2.2. الطيف المميز :

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطي لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن إنتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد ويكون لفوتونات الإشعاع المستمر ما يكفي من الطاقة لطرده الإلكترونات التي تشغل مدارات داخلية للذرات و ينشأ ثقب في أحد المدارات و بالتالي تصبح الذرة في حالة إثارة وتميل إلى العودة إلى حالتها الأساسية، ويحدث بعد ذلك أن ترتد تلك الذرات إلى الحالة المستقرة، ويصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة (انظر الجدول II-1) [4].

الجدول (II-1) الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعاً في مجال علم البلورات بالأشعة السينية [5].

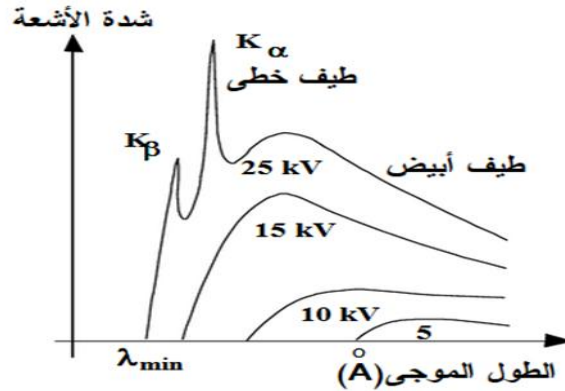
المصعد (الهدف)		الطول الموجي Å	
		Kα	Kβ
Chromium الكروم	24	2,29	2,08
Iron الحديد	26	1,93	1,75
Cobalt الكوبالت	27	1,79	1,62
Nickel النيكل	28	1,66	1,50
Copper النحاس	29	1,54	1,39
Molybdenum الموليبدنيوم	42	0,709	0,632

II.3.2 خصائص طيف الأشعة السينية :

عند دراسة طيف الأشعة السينية وجد أنه تتكون من طيف مستمر (يحتوي على جميع الأطوال الموجية للأشعة السينية) وطيف خطي (عبارة عن فوتونات ذات أطوال موجية محددة) تتغير شدة الأشعة المتولدة للطيف المستمر مع الطول الموجي للفوتونات كما هو مبين في الشكل II-3، أما الطيف الخطي فهو طيف مميز لذرات مادة الهدف المستخدم في توليد الأشعة السينية (أي يختلف باختلاف مادة الهدف) ويتضح من الشكل II-3 أن الطيف المستمر يبدأ بأقل طول موجي (λ_{min}) ويزداد الطول الموجي مع تناقص الجهد المطبق بين المصعد والمهبط.

يشار إلى ان الطيف المستمر يسمى كذلك بالطيف الأبيض (أو طيف الفرملة) ويكون منشأه فقدان الإلكترونات المسرعة لطاقتها عند اصطدامها مع ذرات مادة الهدف الذي معه تثار الإلكترونات وتنتقل إلى مستويات طاقة أعلى على الجانب الآخر، وعند مرور الإلكترونات بالقرب من نواة الذرة الهدف فإنه يعاني

من تأثير جذب مجال النواة له والذي يؤدي إلى تخفيض سرعته وفقد طاقة حركته بالتدريج وبشكل مستمر تبعث هذه الطاقة المفقودة في شكل فوتونات اشعة سينية تحتوي على جميع الاطوال الموجية في مدى معين.

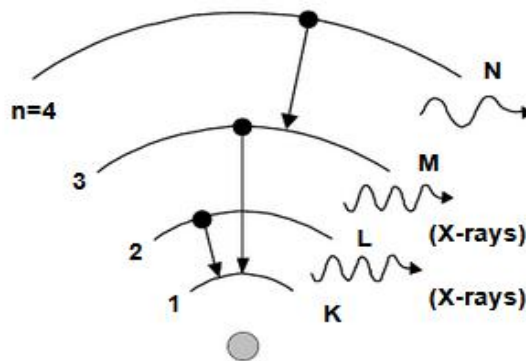


الشكل (3-II) اعتماد طيف الأشعة لهدف من الموليبدنيوم (Mo) على فرق جهد المطبق بين المهبط والهدف [1].

يبدأ مدى الأطوال الموجية للأشعة المنبعثة بالفوتونات الأكثر طاقة وهي الفوتونات الناتجة عن الإلكترونات المعجلة التي فقدت طاقتها بالكامل عند النواة، أما النواة والإلكترونات التي فقدت جزء من طاقتها فأنها تؤدي إلى توليد فوتونات ذات أطوال موجية (فوتونات ذات طاقات أقل). تتناسب λ_{min} تناسباً عكسياً مع فرق الجهد المسرع المطبق على طرفي الأنبوبة كما هو مبين في الشكل (2-II). بفرض أن طاقة الإلكترون المسرع (قبل التصادم) هي E_1 وطاقة الإلكترون بعد التصادم هي E_2 فإن طاقة الفوتون المنبعث $h\nu$ تعطى بالعلاقة:

$$E_1 = h\nu + E_2 \quad \longleftarrow \quad h\nu = E_1 - E_2$$

حيث ν هو تردد الفوتون ويكون أكبر ما يمكن عندما يكون $E_2 = 0$ أنظر (الشكل 4-II). أما بخصوص الطيف الخطي فقد كان العالم كوسيل (W. Kossel) أول من اقترح تفسيراً لمنشئه طبقاً لنظرية بوهر للمستويات الإلكترونية عام 1920م، تفترض هذه النظرية أن الإلكترونات تترتب في مدارات (K, L, M, N) طبقاً للعدد الكمي الرئيسي $n=1, 2, 3, 4, \dots$ و تتنبأ هذه النظرية بأن فروق الطاقة بين المدارات المتتالية تتزايد مع تناقص العدد n وأن انتقال الإلكترون من المدار $n=2$ إلى المدار $n=1$ يصاحبه انطلاق إشعاع قوي (فوتون ذو طول موجي قصير) كما هو مبين في (الشكل 4-II).

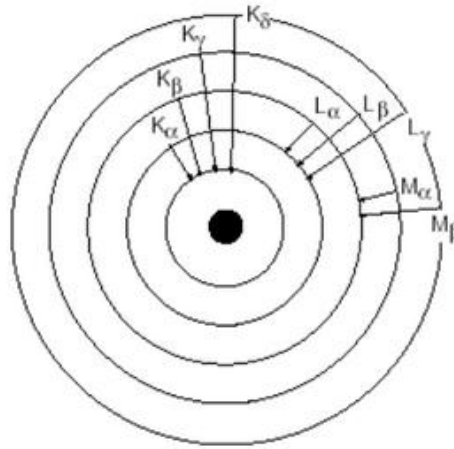


(الشكل II-4) أشعة سينية متولدة بواسطة انتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية [1].

تولد الانتقالات بين المدارات الخارجية (على سبيل المثال من $n=5$ إلى $n=4$) إشعاعا ذي طاقة صغيرة و طبقا لمعادلة ريد بيرج فإن طاقة الفوتون الناتج عن انتقال إلكترون من مستوى ابتدائي (n_i) إلى مستوى نهائي (n_f) تكون:

$$\Delta E = \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) RZ^2$$

حيث R هو ثابت ريد بيرج و Z هو العدد الذري، فمن المعادلة السابقة يتضح أن فرق الطاقة المصاحب لانتقالات الإلكترون تتزايد بشدة مع العدد الذري ويعرف هذا المدى الآن بمدى الأشعة السينية. تتكون فوتونات الأشعة السينية من مجموعات الأطياف المميزة والتي تسمى طبقا للمدار النهائي والمدار الابتدائي للانتقال الإلكتروني. كما هو ملخص في الشكل (II-5) يتضح من الشكل السابق أن الأشعة المنبعثة من الذرة تعكس التركيب البنائي الدقيق لذرات مادة الهدف وقد تمّ استخدام هذا المفهوم في التحليل الكيميائي الكمي للكشف عن المادة المصنع منها الهدف (المصدر) وذلك من خلال تقنية الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)[1].



(الشكل II-5) الانتقالات الإلكترونية التي تولد أطياف أشعة سينية خطية [1].

3.II. انعراج الأشعة السينية :

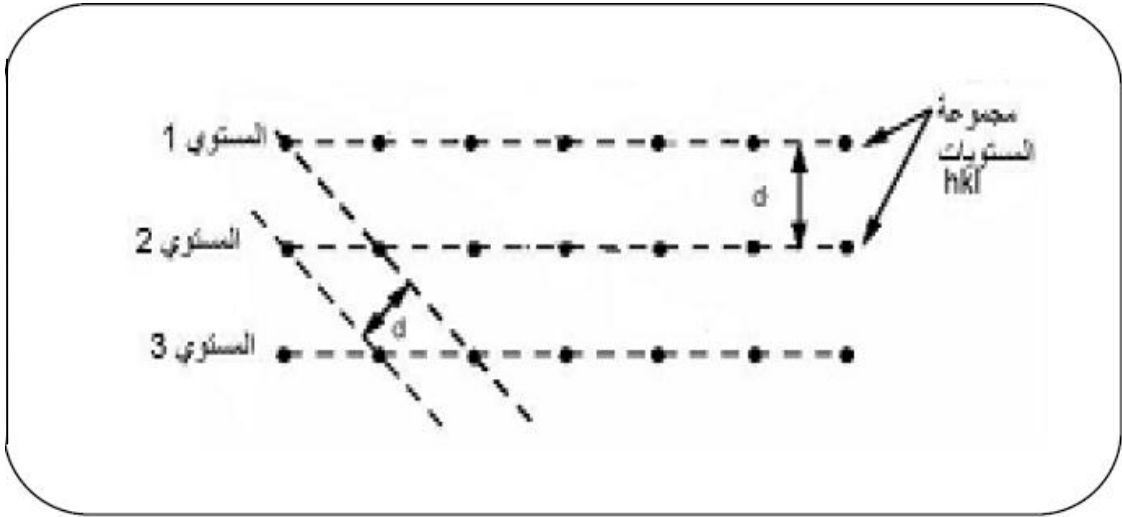
ان تقنيات انعراج الأشعة السينية هي تقنية من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة للمواد البلورية.

1.3.II مفهوم الانعراج :

يعتبر الانعراج ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وأبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيه خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات مقدارها d وهي عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة أو مرتين أو ثلاث مرات من الطول الموجي فإن التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة [6].

2.3.II المستويات الشبكية :

إن الذرات تنتظم في البلورة على ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية. يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات، الجزيئات أو الأيونات، وتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية [7].



الشكل (II-6) رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [3].

II-3-3- قانون براغ [3]:

تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ، الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات ووجد أن الأشعة تنعرج فقط من مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء، ويمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

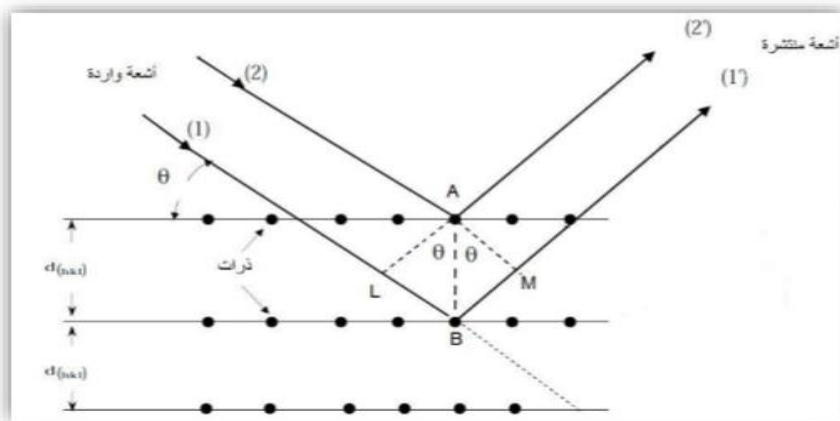
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

حيث: n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

θ : زاوية سقوط الأشعة.

λ : طول الموجة.

d_{hkl} : المسافة الشبكية.



الشكل (II-7) شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [3].

II. 4. الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية :

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

II. 4. 1 الانعراج من البلورات الأحادية:

ان انعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو الطريقة العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري والجزئي وهي تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الانعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناقل بها عدادات لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات [4].

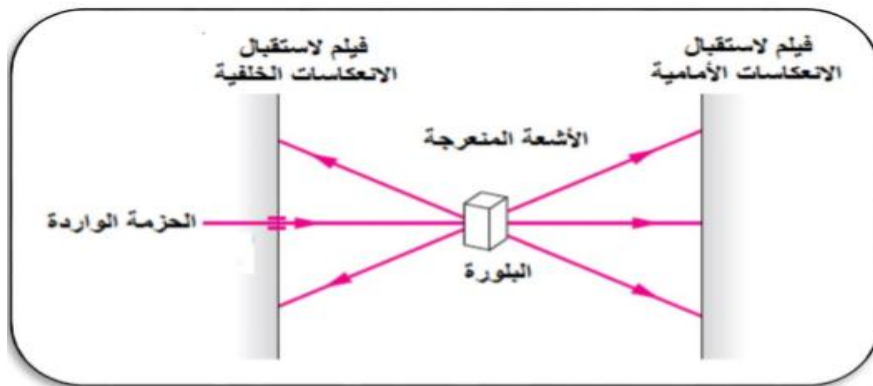
II. 4. 2. طريقة فون لاوي:

تعتبر طريقة لاوي طريقة سريعة ومجدية لتحديد توجهات وتناظر البلورات والكشف عن العيوب البلورية والتشوهات التي تنشأ عند المعالجة الميكانيكية أو الحرارية للبلورات. حين تسقط حزمة من الأشعة السينية البيضاء على مجموعة من الثقوب تقع على خط مستقيم فتخرج منها الأشعة على هيئة حزمة ضيقة وتعرف مجموعة الثقوب بالمجمع، حيث تسقط الأشعة السينية على بلورة أحادية أبعادها لا تزيد على 1mm.

يثبت فيلمان مستويان أمام وخلف العينة بحيث تسقط الحزمة المباشرة على فيلم أمامي بينما تسقط الحزمة المنعرجة للبلورة على الفيلم الخلفي.

وبما أن λ تغطي مجالا مستمرا كبيرا فإن كل مستوى إنعكاسي بلوري سينتقي من حزمة الموجات الساقطة شعاعا طول موجته λ يسقط بزاوية براغ θ_{hkl} فيحقق تداخلا بناء مع الأشعة المنعكسة من المستويات البلورية ذات المسافة الشبكية d_{hkl} طبقا لقانون براغ والصورة المتحصل عليها من الانعراج تظهر بوضوح تناظر البلورة.

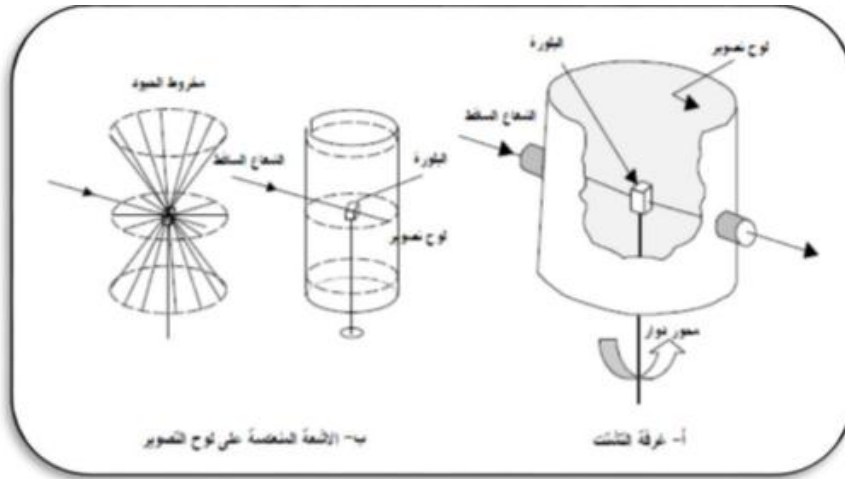
لطريقة لاوي عيوب تجعلها غير صالحة لتعيين التركيب البلوري، مثل وجود عدد كبير من الموجات، التي يمكنها أن تحدث انعكاسات مختلفة من نفس المستوى وتناظر مراتب مختلفة من الانعراج، بل من الممكن أن تتطابق بعض الانعكاسات ذات المراتب المختلفة ولا يوجد طريقة للكشف عن ذلك، وبالتالي يكون قياس شدة الانعكاسات أمرا صعبا، والشكل الآتي يوضح طريقة فون لاوي [8].



الشكل (II-8). رسم تخطيطي لطريقة فون لاوي [8].

II.4.3. طريقة البلورة الدوارة:

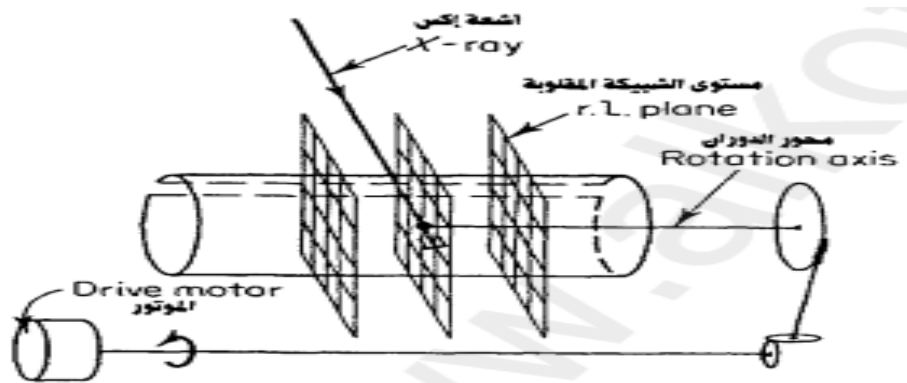
يوضح الشكل (II-9) آلة تصوير بسيطة لبلورة تدور حول محور ثابت يأخذ فيها الفيلم فوتوغرافي شكلا اسطوانيا، ويشترط أن ينطبق محور الاسطوانة على محور يدور، وتركيب البلورة الأحادية على هذا المحور الأخير، وأبعاد البلورات تقل عادة عن ميليمتر واحد، وتسقط حزمة ضيقة من الأشعة السينية أحادية الموجة على البلورة أثناء دورانها على محور ثابت فيها. ويحدث الانعراج على المستويات التي لها المسافة d عندما تحقق زاوية السقوط θ قانون براغ، فمثلا الانعراج الناشئ من جميع المستويات التي توازي محور الدوران يقع في مستوي أفقي، ويقع الانعراج الناشئ من مستويات مائلة على محور في طبقات تقع على أعلى وأسفل المستوى الأفقي [8].



الشكل (II-9) آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة [8].

II.4.4. طريقة الأفلام المتحركة:

وتعود هذه الطريقة إلى فايزنبرج وهي تختلف عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوى واحد فقط من النقاط كما هو موضح في الشكل (II-10) حيث تستخدم حواجز اسطوانية توضع بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة إلا التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي تكون خطأ واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل أسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة [4].



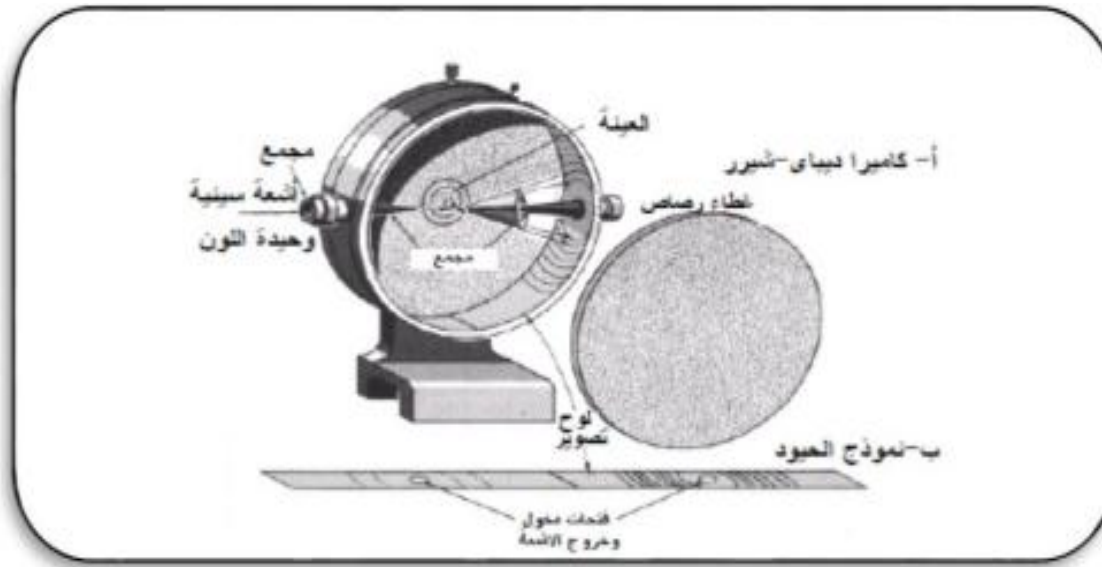
الشكل (II-10) تركيب الكاميرا لفايزنبرج والمكان المتوقع لثلاث مستويات من الشبكة العكسية [4].

II. 4. 5. الانعراج من المساحيق:

إن بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم تكوّن حبيبات المسحوق وتتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن ثم نختار منها عينة لدراستها بواسطة ظاهرة الانعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج الأولى تعرف بآلية ديبي-شرر أما الثانية فهي جهاز الانعراج الآلي من المساحيق لكن المبدأ واحد في كلاهما [9،4].

II. 4. 5. 1. طريقة المسحوق أو طريقة ديبي-شرر:

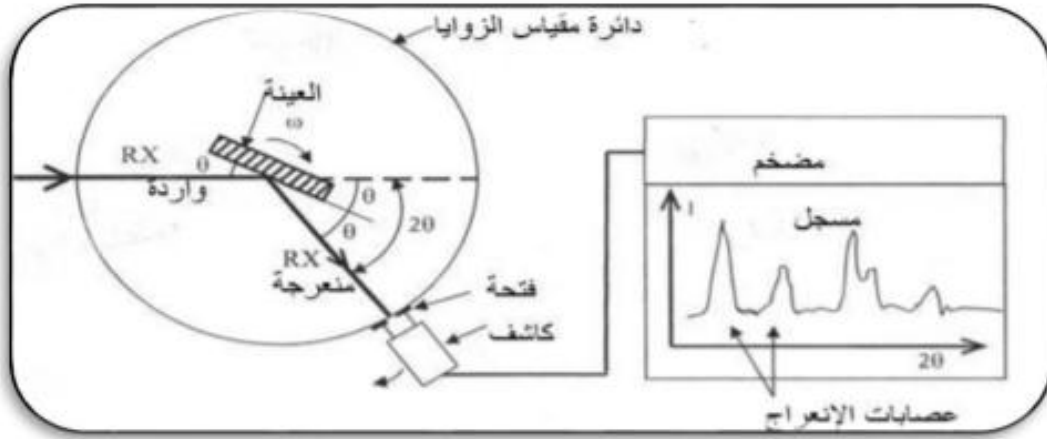
وهي مناسبة للدراسات التطبيقية وفيها تسقط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مسحوق مادة متبلورة، ويكون توزيع اتجاهات حبيبات المسحوق في مدى مستمر تقريبا حيث إن كلاهما تعتبر بلورة صغيرة ويتحقق قانون براغ بالنسبة لعدد منها [8].



الشكل (II-11) رسم تخطيطي لطريقة ديبي-شرر [8].

II. 2.5.4. طريقة المسحوق باستعمال العداد: [8]

صمّم هذا الجهاز ليعمل وفق طريقة ديبي-شرر باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، حيث يتألف الجهاز من أنبوبة توليد الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، كذلك حامل العينة الذي يكون على شكل شريحة مستوية يمكنها أن تدور، بالإضافة إلى كاشف الأشعة السينية، ومقياس مدرج لتحديد الزوايا كما هو موضح في الشكل (II-12) 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 بالنقاطها، بحيث يكون دوران العداد مصحوبا آليا بدوران العينة بزاوية θ وهذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والانعكاس منها متساويتين دائما، وهو النظام الضروري لاحتفاظ بشرط التركيز وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة.



الشكل (12-II) رسم تخطيطي لطريقة العدادات [8].

وتعتبر هذه الآلية دقيقة في المعلومات حيث يتم التسجيل فيها باستعمال عداد يعمل بصفة آلية، فعندما يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة كمية الاشعاع I بدلالة 2θ ، إذ أن هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الانعراج حيث يوفق بكل خط قيمتين محسوبتين d_{hkl}, I أو θ_{hkl}, I ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) أو (θ_{hkl}, I) انطلقاً من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، هذه القوائم تم إعدادها مسبقاً وضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف بـ (A.S.T.M) وهي اختصار للـ (American Society for Testing and Materials) ويمكن من خلالها تعيين وسائط الخلية البلورية الطور وبالتالي تحديد ماهية المادة.

5.II. كاشفات الأشعة السينية :

تنقسم أجهزة الكشف عن الأشعة السينية إلى 3 أقسام هي:

1.5.II. الشاشة المفلورة:

من المعروف أنّ الأشعة السينية لا ترى بالعين المجردة إلا أنه أمكن جعلها تدرك بالعين وذلك بفضل (الظاهرة الفلورية) فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مغموسة في محلول كبريتات الزنك ZnS فإن هذه الأخيرة تصدر ضوءاً مرئياً، وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من شاشة رسّبت عليها تلك المادة أكثر سطوعاً وقد كان هذا هو أساس نشأة علم الأشعة الطبي. ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عمليات ضبط الأجهزة [4].

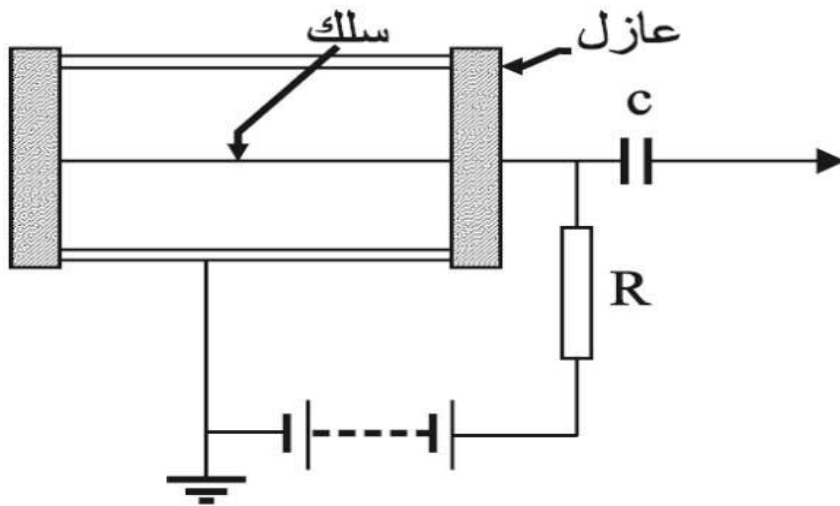
2.5.II. الأغشية الفوتوغرافية: استمر استخدام الأغشية (الأفلام) الفوتوغرافية عدة سنوات كأداة لتحديد مواقع وشدة الخطوط في أنماط الانعراج وإن اتجه العمل في التقنيات الأحدث إلى نبذ هذه الطريقة [4].

3.5.II. العدادات الغازية (Gas-counters):

ونذكر منها:

II.1.3.5.1. العداد التناسبي و عداد جيجر-مولر Geiger-Muller :**II.1.1.3.5.1. العداد التناسبي :**

العداد التناسبي هو أسطوانة مملوءة بالغاز يمر فيها سلك معزول على طول محورها حيث تشكل الأسطوانة المهبط والسلك المحوري المعزول المصعد الشكل (II-13). تعزى النبضة الكهربائية المتشكلة في هذا النوع من الكواشف بخلاف حجيرة التأين، إلى ظاهرة التضاعف التي تحدث في الغاز بالنسبة للأزواج الأيونية الأصلية المتشكلة نتيجة تطبيق فرق كمون عالي بين المهبط والمصعد ونتيجة لذلك فإن سعة النبضة الناتجة عن العداد التناسبي أكبر من تلك الناتجة عن حجيرة التأين، ويشبه ذلك نوع من التضخيم الذاتي للإشارة تتناسب النبضة الكهربائية المتشكلة مع الجهد المطبق، الأمر الذي أمكن معه استخدام تلك الكواشف في تطبيقات الكشف ومطيافية الطاقة للتمييز بين الجسيمات المختلفة إضافة إلى استخدامها في كشف النيوترونات. وتصنع تلك الكواشف بأشكال هندسية مختلفة وتمتلى بمزيج غازي متنوع لتحقيق غرض القياس المطلوب [10-11].



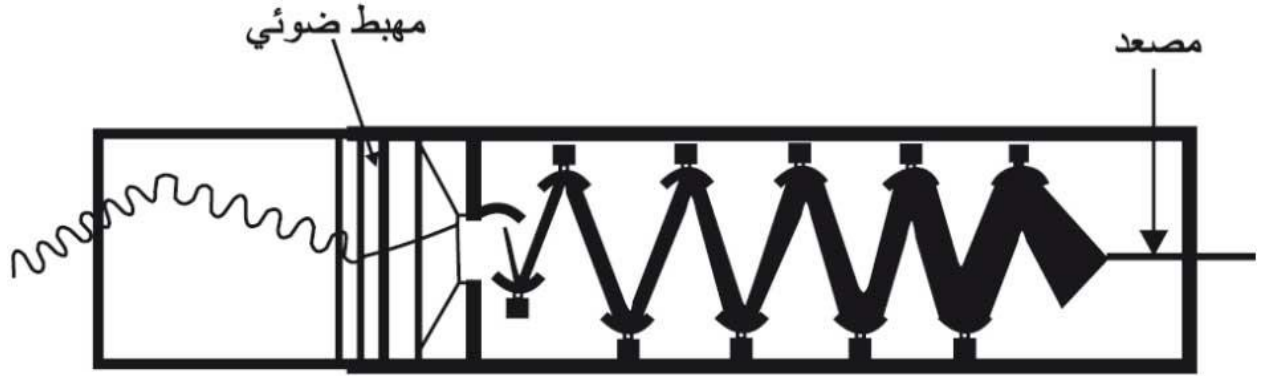
الشكل (II-13) مبدأ الكشف عن الإشعاعات [10-11].

II.2.1.3.5.1. عداد جيجر-مولر (Geiger-Muller):

يتكون عداد جيجر-مولر من أنبوبة معدنية تصل جسمها بالأرض ويمر من خلالها دون أن يمسه جسمها سلك يقوم بدور المصعد ويحمل جهداً كهربائياً موجبا يتراوح بين 1500v إلى 2000v وتمتلى الأنبوبة عادة بخليط من الغازات، وتزود بنافاذة شفافة بالنسبة للأشعة السينية [10-11].

II.2.3.5.1. الكواشف الومضانية :

تعمل الكواشف الومضانية على مبدأ الإثارة، فعندما تعبر الأشعة الكاشفة تثير ذرات الوسط إلى سويات طاقة أعلى وبعودتها إلى حالتها الطاقية الأساسية تصدر فوتونات تقع أطوالها الموجية في مجال الضوء المرئي ويتناسب عدد الفوتونات الضوئية مع طاقة الإشعاع المودعة في الكاشف. وقد مكنت سهولة صنع الكواشف الومضانية بأشكال هندسية مختلفة وبحجوم كبيرة وبتكلفة منخفضة من جعلها واسعة الانتشار في تطبيقات كشف التلوث وقياسه، إضافة إلى استخداماتها في التطبيقات الطبية [10-11].



الشكل (14-II) أنبوب المضاعف الفوتوني (مبدأ عمل العداد الوميض) [10-11].

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعيتها (البلورة الأحادية والمسحوق)، تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه سابقاً وكذلك قمنا بعرض بمفاهيم لهذه الطريقة بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها وأخيراً انعراجها على البلورات، كما تعرضنا إلى طرق الكشف عنها.

مراجع الفصل الثاني

- [1] أ.د. يسرى مصطفى "فيزياء الحالة الصلبة الباب الخامس حيود الأشعة السينية في البلورات" أم القرى جامعة المنصورة. منشورات الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر- ليبيا.
- [2] ف. فقير ، دراسة ظاهرة النقل الايوني في المركب $SrFeO_{2.5}$ ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي 2014.
- [3] بكاكرة كريمة، دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$ ، مذكرة ماستر جامعة الوادي الجزائر 2015.
- [4] ع.نعيمة، م. سليمان، علم البلورات والأشعة السينية، دار الفكر العربي، مصر، 2005م.
- [5] The Science of Clays : Application an industry, Emgeming and Environement , Swaprna Mukherjee, Springer Science and Business, Media 9 oct 2013, 335 pages.
- [6] M. KATIH. "Condition de diffraction des rayon X par cristal". Tétouan 2009.
- [7] س. بضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر، ورقلة ، 2012.
- [8] أ. حرابي، "دراسة الخصائص الفيزيائية والنشاط الحيوي للهيدروكسيباتيت الطبيعي، $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ "، اطروحة ماجيستر، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر (2009).
- [9] س. حريز بلقاسم، تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ باستعمال الانعراج الأشعة السينية "مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2013)
- [10] H. Semat, Introduction to atomic and nuclear physics, 5th edition, Holt, Rinehart and Winston, Inc. USA 1972.
- [11] T. A. Girard, A. Morales, G. Waysand, Superconductivity and Particle Detection, Proceedings of the International Workshop, Toledo, Spain, 20 – 24 April 1994.

الفصل الثالث

تحضير ودراسة عينات

المركبين

$\text{CaFeO}_{2.0}$ و $\text{CaFeO}_{2.5}$

III-1- الجزء الأول

III-1-1- تحضير عينات من المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$:

إن معرفة البنية البلورية لها أهمية أساسية في كثير من المجالات مثل: كيمياء البلورات، فيزياء الجسم الصلب والعلوم البيولوجية وذلك بسبب أن المادة لا يمكن أن تفهم وتتوقع خواصها الفيزيائية إلا عند معرفة بنيتها، ويتم تحديد البنية البلورية عندما نعلم شكل وأبعاد خلية الوحدة و إحدائيات الذرات المحتواة داخل هذه الخلية ومعرفة الزمرة الفضائية التي ينتمي لها هذا المركب. وفي هذا الجزء سوف نعتمد على البرنامج Rietveld [1] الذي يستخدم طريقة التحسين وذلك من أجل تحديد البنية البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$.

III-1-1-1- تحضير العينات :

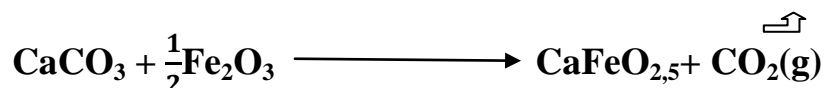
في هذا الجزء قمنا بتحضير عدة عينات من المركب المراد دراسته $\text{CaFeO}_{2.5}$ بطريقتين:

1. طريقة المحلول الصلب Solution Solide.

2. طريقة المحلول الهلامي Sol-Gel.

III-1-1-1-1- تحضير العينة الأولى (طريقة المحلول الصلب):

قصد تحضير عينة من المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ على شكل مسحوق بواسطة طريقة المحلول الصلب التقليدية، تم وضع كميات متكافئة من المركبين CaCO_3 (Aldrich 98.5%) و Fe_2O_3 (99% ELwataria Scientific products) في هاون وتطحن جميعها ثم يوضع الخليط ليلة كاملة في فرن ذي درجة حرارة 1000°C لتكليسها، وبعد ذلك يطحن المسحوق وبعده للفرن تحت درجة حرارة 1200°C لمدة 12 ساعة ويمكن وصف التفاعل بالمعادلة:



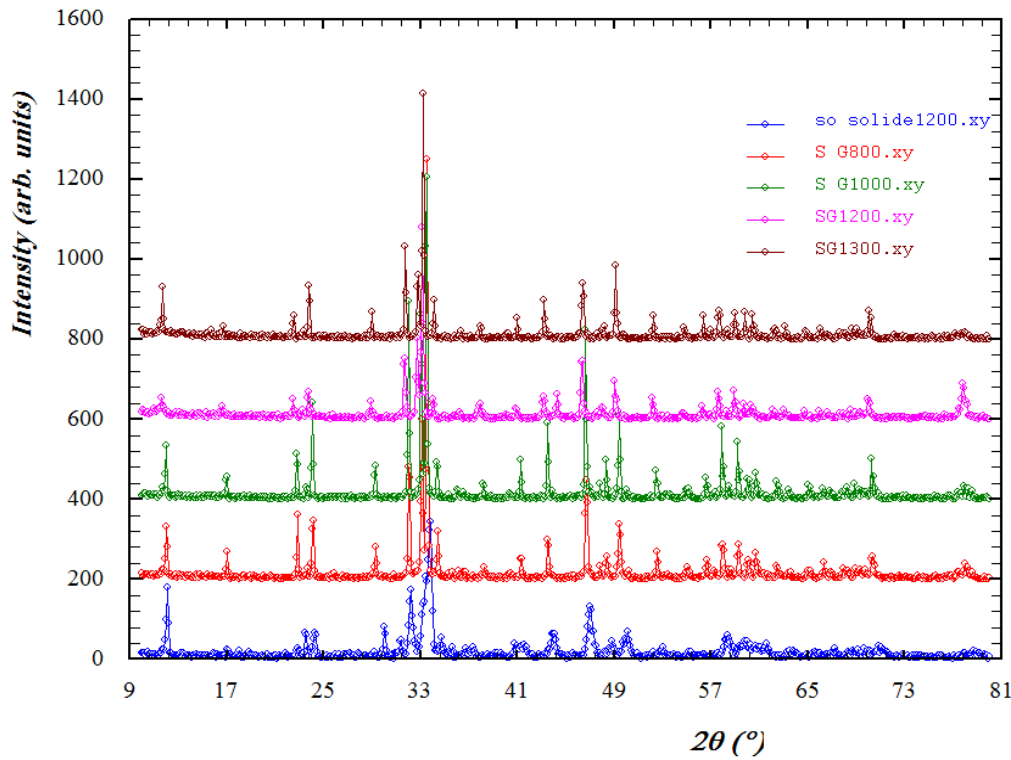
III-1-1-1-2- تحضير العينة الأولى (طريقة المحلول السائل):

بغية تحضير مسحوق من المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ بطريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) تم وضع كميات متكافئة من النترات $(\text{FeN}_3\text{O}_9+9\text{H}_2\text{O})$ و $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+4\text{H}_2\text{O})$ نذوب العينات في كمية من الماء المقطر في بيشر ونضعه فوق مخلاط مغناطيسي، ونملأ السحاحة بمحلول حمض الستريك $(\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_3\text{COOH})2\text{H}_2\text{O})$ المذاب في الماء المقطر نقوم بعملية المعايرة مع التغيير في درجة الحرارة، حتى يجف المحلول ثم نقوم بطحنه في هاون ونقسم المركب إلى أربعة أجزاء نضعها في فرن تحت درجات حرارة مختلفة 1200°C ، 1000°C ، 800°C و 1300°C لمدة 12 ساعة.

III-1-2- دراسة العينات عن طريق الأشعة السينية:

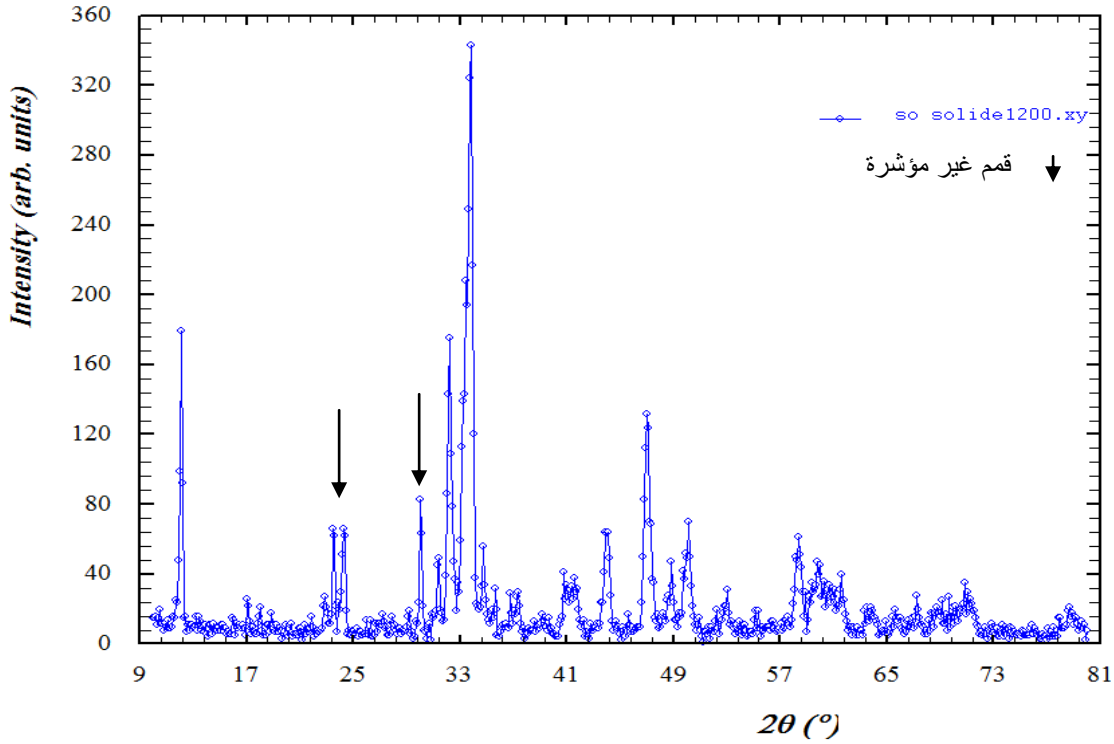
III-1-2-1- وضع العينات في جهاز الانعراج الآلي :

توضع كمية من العينات المحضرة سابقا بطريقتي المحلول الصلب و المحلول الهلامي في جهاز الانعراج الآلي من نوع Proto Axrd Benchtop Powder diffraction ذو الخصائص $\lambda_{ka}=1.5418\text{\AA}$ ، $I=20\text{ mA}$ و $V=30\text{ Kv}$ ، ومن هنا تؤخذ المعطيات في درجة حرارة الغرفة وتخزن في جهاز الكمبيوتر الموصول بجهاز الانعراج الآلي وتكون المعطيات على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة بدلالة قيمة الزاوية (2θ) كما هو موضح في الشكل (III-1).



الشكل (III-1) مخطط انعراج الاشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة المحلول الهلامي عند درجات الحرارة 800°C ، 1000°C ، 1200°C ، 1300°C و المحلول الصلب عند درجة الحرارة 1200°C .

بعد تحصلنا على العينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب عند درجة الحرارة 1200°C استعملنا البرنامج Jade 6.5 [2] من اجل التأكد من إمكانية تحصلنا على المركب المراد دراسته من عدمه، وهذا البحث أكد لنا وجود عدد من القمم غير المتوافقة مع المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ مثلما هو موضح في الشكل (III-2).



الشكل (2-III) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب.

ان هذه النتيجة هي ما اضطررنا إلى استعمال طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) و لأول مرة على مستوى مخبرنا (LEVRES) ومن خلال الشكل (1-III) نلاحظ أن هنالك تطابق تام بين المنحنيات المتحصل عليها بهذه الطريقة مما يعني ان درجة الحرارة لم يكن لها أي تأثير على عملية تحضير العينة بطريقة المحلول السائل وبالتالي سنختار العينة التي حضرت عند درجة حرارة 800°C لدراستها.

قمنا هنا بمحاولة التعرف على المركب المتحصل عليه بالطريقة الثانية وذلك بمقارنة مخطط الانعراج للعينة المحضرة عند درجة حرارة 800°C مع مخططات الانعراج المخزنة في قاعدة البيانات PDF-2 الموجودة في البرنامج Jade 6.0، حيث أفضت عملية المقارنة إلى أن مخطط الانعراج للعينة المحضرة عند درجة حرارة 800°C يتطابق بصفة كلية مع مخطط الانعراج للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ الموجود في قاعدة البيانات سألفة الذكر (رقم الوثيقة: 47-1744) مما يعني أننا قد نجحنا بالفعل في تحضير هذا المركب بطريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel).

III-1-3 - معالجة البيانات:

من أجل تعيين وسائط الشبكة البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ سيتم الاعتماد على طريقة التحسين لـ Rietveld باستخدام برنامج Rex Powder diffraction. تعد هذه الطريقة من أبرز الطرق الجيدة لتحديد ثوابت الشبكة للبنى البلورية، حيث تعتبر من الاجراءات الأكثر فعالية لتحليل المخططات البيانية من انعراج الأشعة السينية من المساحيق، ويمكن استخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد حيث أنها تعتمد في تحليلها على الفرق بين المنحنيين النظري والتجريبي المتحصل عليه من نتائج

الانعراج، و يتم فيها مراعاة معامل التوافق GoF لمراقبة جودة التحسين، ولكي يتحقق التوافق يجب أن يتقارب هذه المعامل من الواحد الصحيح ويمكن كتابة العلاقة النظرية لمعامل التوافق بالشكل التالي:

$$(\text{GoF})^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

R-expected pattern : R_{exp}

R-weighted pattern : R_{wp}

و تعطى علاقتهما كما يلي: $R_{exp} = 100. \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i (Y_{iobs})^2} \right]^{1/2}$

$$R_{exp} = 100. \left[\frac{\sum_i w_i (Y_{iobs} - Y_{icalc})^2}{\sum_i w_i (Y_{iobs})^2} \right]^{1/2}$$

حيث: w_i : الوزن الاحصائي.

Y_{iobs} و Y_{icalc} الشدة الملاحظة (التجريبية) والنظرية الموافقة للموضع i على التوالي.

($N-P+C$) عدد درجات الحرية (N عدد نقاط الرسم البياني)

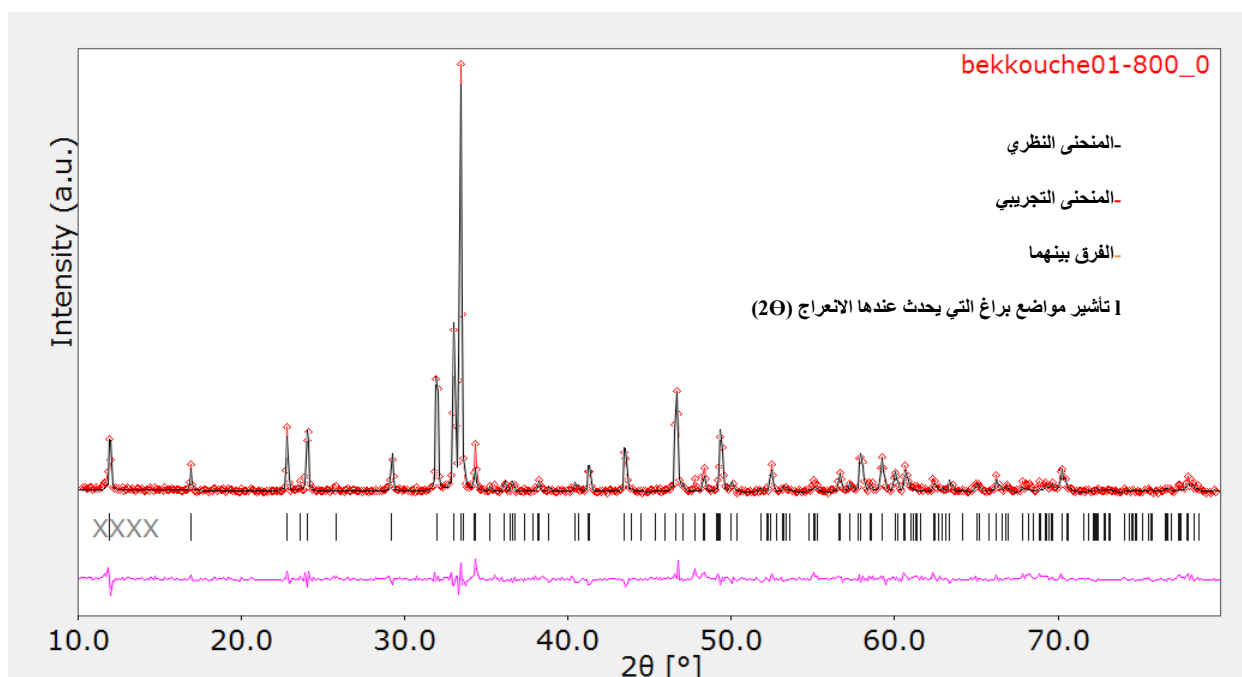
P عدد الوسائط المحسنة و C عدد القيود المطبقة على الوسائط المحسنة [3].

في هذه الدراسة اعتمدنا الفرضية البنوية التي تؤكد تبلور المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ في الزمرة Pnma [4] حيث اعتمدنا على المعطيات الموجودة في الجدول (1-III) كنقطة انطلاق لعملية التحسين .

الجدول (1-III) قيم الوسائط البلورية الخاصة بالزمرة Pnma [4].

	$a=5.5980 \text{ \AA}$	$b=14.7687 \text{ \AA}$	$c=5.4253 \text{ \AA}$
الذرة	X	Y	Z
Ca	0.02310	0.1079	0.48170
Fe1	0	0	0
Fe2	- 0.6590	0.25	- 0.05410
O1	0.23770	0.995	0.26230
O2	0.07150	0.14060	0.02240
O3	-0.12430	0.25	0.59810

وبعد العديد من عمليات التحسين توصلنا إلى نتائج مرضية كما هو موضح في المنحنى البياني الممثل في الشكل (3-III) والجدولين (2-III) و (3-III) يبرزان النتائج المتحصل عليها المتمثلة في عوامل الثقة وثوابت الشبكة a, b, c و مواقع الذرات في المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$.

الشكل (III-3) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$

الجدول (III-2) قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة Pnma.

Rwp (%)	36.54
Rp (%)	23.26
GoF	1.54
a (Å)	5.59641
b (Å)	14.7636
c (Å)	5.4253

الجدول (III-3) مواقع الذرات في المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ بعد عملية التحسين في الزمرة Pnma.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Ca	0.03336	0.11158	0.48046	0.5	0.016075
Fe1	0	0	0	0.5	0.05
Fe2	-0.59485	0.25	-0.07388	0.25	0.05
O1	0.22084	0.00016	0.27445	0.5	0.1064
O2	0.13226	0.14619	0.033762	0.5	0.24851
O3	-0.05490	0.25	0.54	0.5	0.028196

III -2- الجزء الثاني:

III -1-2- تحضير المركب $\text{CaFeO}_{2,0}$:

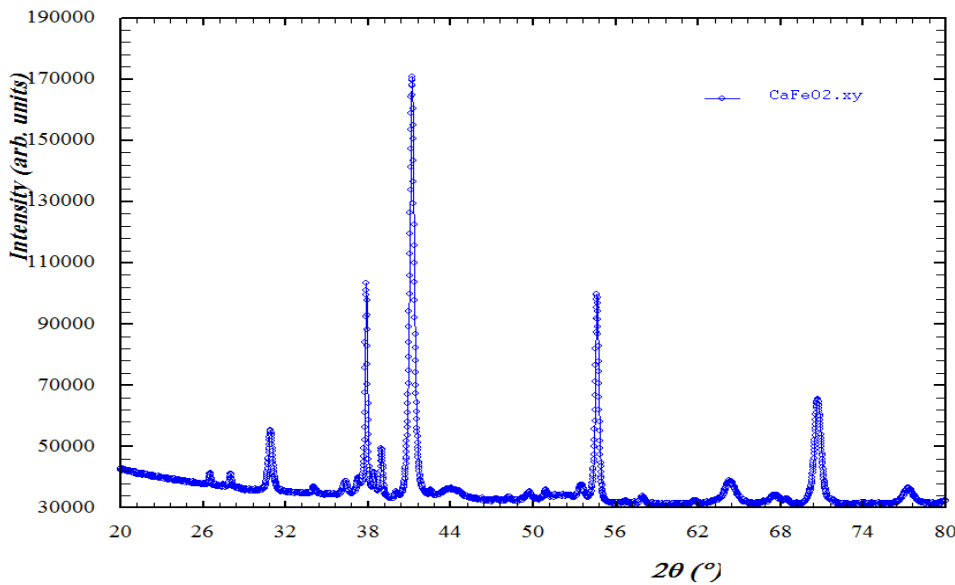
لتحضير المركب $\text{CaFeO}_{2,0}$ يتم إرجاع المركب $\text{CaFeO}_{2,5}$ باستخدام هيدريد الكالسيوم CaH_2 كعامل إرجاع، حيث يتم خلط مسحوق من $\text{CaFeO}_{2,5}$ مع 2 مول CaH_2 ، توضع المخاليط الناتجة في غرفة مملوءة بالأرغون، وبعد ذلك يتم وضع المسحوق في أنبوب مصنوع من بيركس (Pyrex)، يوضع في الفرن عند 280°C لمدة 7 أيام كاملة، تتم بعدها إزالة مخلفات CaH_2 و CaO من مرحلة التفاعل النهائي بالتنظيف باستخدام NH_4Cl والميثانول. نذكر هنا أن عينة المركب $\text{CaFeO}_{2,0}$ تم تحضيرها في مخبر المواد اللاعضوية: الكيمياء البسيطة والتفاعلية بجامعة Rennes1 بفرنسا وذلك لاستحالة إجراء التجربة في مخبرنا بالنظر لعدة نقائص منها عدم توفر:

- CaH_2 .
- غرفة مهيئة يمكن تفريغها من الهواء و ملؤها بغاز الأرغون.

III -2-2- دراسة المركب عن طريق الأشعة السينية:

III -1-2-2- وضع المركب في جهاز الانعراج الآلي :

وضعت كمية من عينة المركب $\text{CaFeO}_{2,0}$ المحضر سابقا في جهاز الانعراج الآلي من نوع Bruker D8 Advance وقد استعملت في هذه الحالة أشعة سينية خاصة بالكوبالت $\lambda_{\text{K}\alpha 1}$ ذات الطول الموجي $\lambda = 1,78897\text{\AA}$ تتؤخذ المعطيات في درجة حرارة الغرفة وتخزن في جهاز الكمبيوتر الموصول بجهاز الانعراج الآلي بحيث نتحصل على المعطيات التي تكون على شكل دالة تتغير فيها قيمة الشدة بدلالة قيمة الزاوية 2θ انظر الشكل (III -4).



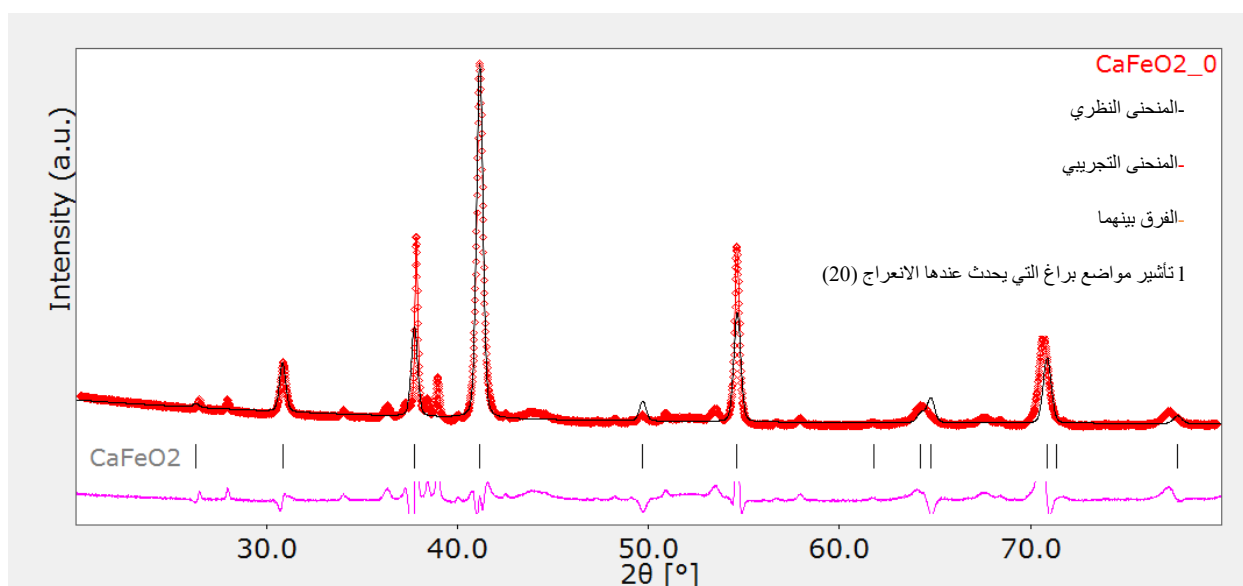
الشكل (III -4) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{CaFeO}_{2,0}$.

III-2-3 معالجة النتائج:

من أجل تحديد وسائط الشبكة البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.0}$ سيتم الاعتماد على طريقة التحسين لـ Rietveld باستخدام نفس البرنامج Rex Powder diffraction. لقد قمنا بالاستعانة بالنتائج المتحصل عليها من طرف Tassel و زملاؤه [5] كنقطة انطلاق لعملية التحسين [انظر الجدول (III-4)]. بعد القيام بالعديد من محاولات التحسين لمخطط الانعراج للمركب $\text{CaFeO}_{2.0}$ تحصلنا على المنحنى البياني الموضح في الشكل (III-5).

الجدول (III-4) قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها من طرف Tassel و زملاؤه [5]

a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
3.8722	3.8732	3.2546	48.81



الشكل (III-5) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld للمركب $\text{CaFeO}_{2.0}$

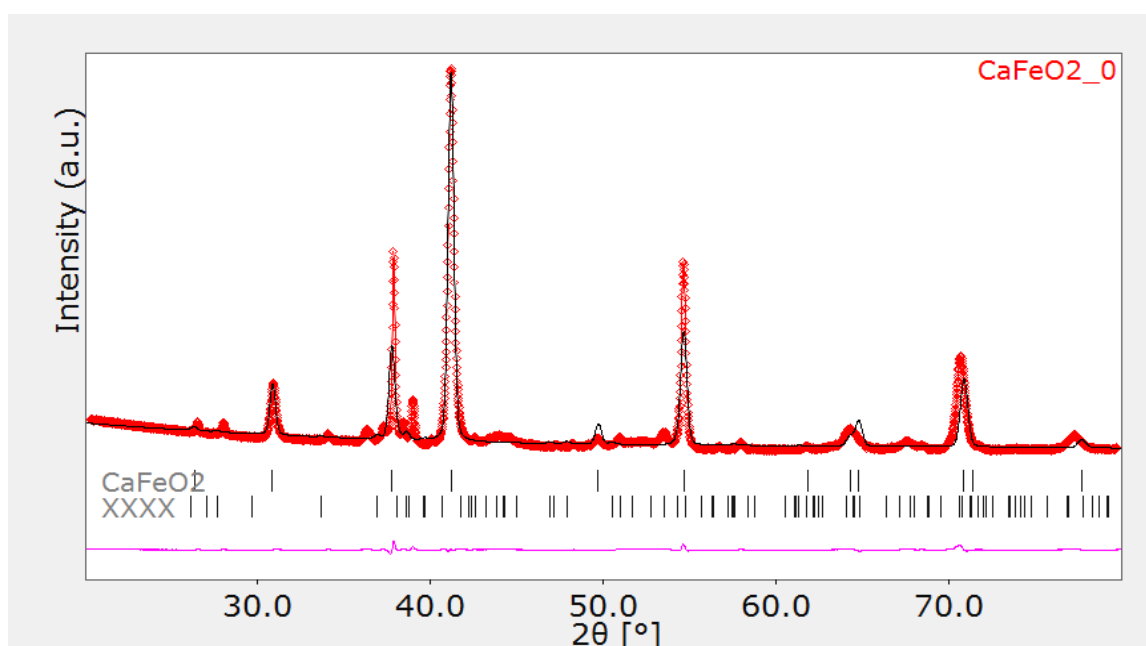
فمن خلال المنحنى البياني الذي تم الحصول عليه بعد إجراء عملية التحسين الأولى بطور واحد لاحظنا وجود قمم غير مؤشرة، وبعد البحث في قاعدة البيانات PDF-2 المنضوية تحت البرنامج Jade 6.0 وجدنا أن القمم غير المؤشرة تعود إلى المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ ، مما يعني أن هناك كمية من هذا المركب لم تتفاعل بشكل كامل.

في المرحلة الثانية قمنا بعملية تحسين من جديد أضفنا خلالها الطور الممثل للقمم غير المؤشرة ألا وهو المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ فتحصلنا على نتائج جيدة جداً والمدونة في الجدول (III-5) والشكل (III-6).

الجدول (III- 5) قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة $P4/mmm$

Rwp (%)	7.02
Rp (%)	4.30
GoF	13.41
a (Å)	3.87182
b(Å)	3.87182
c(Å)	3.321875

بفضل البرنامج Rex Powder diffraction استطعنا تقدير نسبة تواجد الطور الثاني $\text{CaFeO}_{2.5}$ في العينة بـ 30% وهي نسبة معتبرة نوعا ما جعلتنا نظن بان الزمن اللازم لاجراء هذا التفاعل يجب ان يكون اكثر من 7 ايام.



الشكل (III- 6) نتائج عملية التحسين بطريقة Rietveld باستعمال طورين.

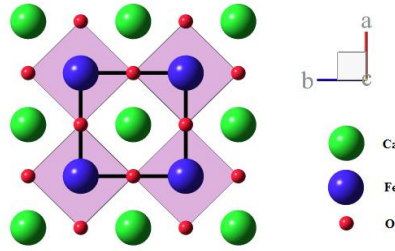
والجدول (III- 6) يعطي مواقع الذرات في المركب $\text{CaFeO}_{2.0}$ بعد إجراء عملية التحسين في هذه البنية.

الجدول (III- 6) مواقع الذرات في المركب $\text{CaFeO}_{2.0}$ بعد إجراء عملية تحسين في الزمرة $P4/mmm$

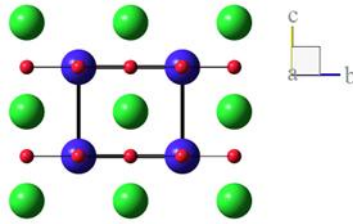
الذرة	X	y	Z
Ca	0.5	0.5	0.5
Fe	0	0	0
O	0.5	0	0

III-2-4 وصف البنية البلورية للمركب $\text{CaFeO}_{2.0}$

في هذه البنية، تشكل ذرات الحديد Fe المتموضعة في الموقع (0.0.0) مع جوارها المباشر المكون من ذرات الأوكسجين O المتموضعة في الموقع $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ شبكات مربعة متكررة بطريقة لانهائية وفق الاتجاهين a و b لتشكيل طبقات لانهائية ذات الصيغة $\infty(\text{FeO}_2)$ كما هو موضح في الشكل (III-7) حيث تكون هذه الطبقات مفصولة بواسطة الذرات Ca المتموضعة في الموقع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ كما هو موضح في الشكل (III-8). لقد قمنا برسم البنيات البلورية بالاعتماد على برنامج الرسم البلوري [6]B.S-1.80beta.

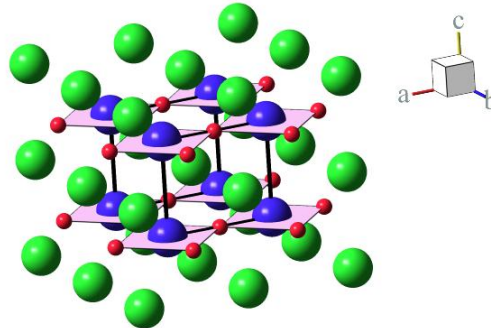


الشكل (III-7): مسقط للبنية البلورية للمركب CaFeO_2 وفق المحور c



الشكل (III-8): مسقط للبنية البلورية للمركب CaFeO_2 وفق المحور a

وفي هذه الحالة ستتكون البنية من تسلسل لتكديس او تعبئة لهذه الطبقات اللانهائية للشبكات المربعة FeO_2 وفق الاتجاه c الشكل (III-9).



الشكل (III-9): منظر جانبي للبنية البلورية للمركب CaFeO_2 .

كما أن الجدول (7.III) يوضح المسافات البينية الفاصلة بين الذرات المكونة للشبكات المربعة FeO_2 ، حيث نلاحظ بان المسافات بين ذرة الحديد Fe و ذرات الأكسجين O ثابتة و تساوي 1.9359 انغستروم مما يدل على أن هذه الشبكات المربعة تكون منتظمة و غير مشوهة.

الجدول (7. III): المسافات البينية بال- (Å) في المركب $\text{CaFeO}_{2.0}$

	Atom 1	Atom 2	d [Å]
FeO_2	Fe	O x4	1.9359
	O	O x2	2.7378

إن هذه البنية الجديدة التي لوحظت لأول مرة في هذا النوع من المركبات هي معروفة بالفعل في اكاسيد النحاس ذات الصيغة الكيميائية ACuO_2 (A=Sr,Ca) [7-8].

الخلاصة:

لقد تضمنت الدراسة في هذا الفصل تحديد البنية البلورية للمركبين $\text{CaFeO}_{2.5}$ و $\text{CaFeO}_{2.0}$ على التوالي، والتي تمكنا من خلالها التعرف على الوسائط البنيوية المركب المدروس، وبعد ذلك معالجة النتائج بواسطة برنامج Rex Powder diffraction الذي يستعمل طريقة Rietveld للتحسين، حيث توصلنا إلى أن المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ يتبلور في الزمرة المعينية المستقيمة Pnma أما المركب الثاني $\text{CaFeO}_{2.0}$ فيتبلور في الزمرة الرباعية P4/mmm. كما تأكدنا أن عملية التفاعل الكيميائي التي حصلت للمركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ من أجل الحصول على المركب $\text{CaFeO}_{2.0}$ لم تكن كاملة مما جعل كمية من المركب الأول والتي تم تقديرها بـ 30 % تظهر كطور ثاني في العينة النهائية.

قائمة المراجع

مراجع الفصل الثالث

- [1] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data, *J. Appl. Cryst.* (2009). 42, 538-539
- [2] MDI Jade 6.5, Materials science, Inc.
- [3] ك. بكاكرة، دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{FeO}_{2,5}$ ، مذكرة ماستر جامعة الوادي الجزائر 2015.
- [4] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 303-314.
- [5] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, and K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (12), (2008) 3764-3765
- [6] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy & R. S. Roth, *Nature* 334, (1988) 231-232.
- [7] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, & T. Kusaka, *Physica C* 159, (1989) 375-378.

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

شهد علم البلورات تطورا كبيرا، في السنوات الأخيرة، ويعود هذا الفضل إلى تطور العلوم الأخرى ملخصا في التقدم الصناعي الذي ساعد العلماء في تصنيع الأجهزة من بينها جهاز الانعراج الآلي المبني على أساس انعراج الأشعة السينية على المساحيق، كذلك تطور آليات البرمجة مكن من محاكاة البنيات البلورية في هذا العلم بعدة برامج من بينها البرنامج الذي استخدمناه في دراستنا ألا وهو *Rex Powder diffraction*.

لقد تم في هذا العمل إعطاء لمحة عامة على بنيات البراونمليريت والاكسوفرات حيث أثبتت الأبحاث أن أطوار البراونمليريت تتبلور في إحدى المجموعات الفضائية التالية: *Imma*، *Pnma* أو *I2mb*.

كما قمنا بإعطاء لمحة عامة عن الأشعة السينية بداية بطبيعتها وطريقة إنتاجها والأطياف المميزة لها و الطرق التجريبية للانعراج من البلورات الصلبة بنوعها الأحادية منها والمساحيق التي اعتمدها في هذه الدراسة حيث قمنا بتحضير المركب $CaFeO_{2.5}$ بطريقتين: طريقة المحلول الصلب (*Solution Solide*) وطريقة المحلول الهلامي (*Sol-Gel*)، ثم معالجة البيانات المسجلة بواسطة انعراج الأشعة السينية باستعمال طريقة *Rietveld* للتحسين حيث وجدنا أن هذا المركب يتبلور في الزمرة الفضائية المعينية المستقيمة *Pnma*، وخلية وحدته لها ثوابت الشبكة $a=5,5964\text{Å}$ ، $b=14,76364\text{Å}$ و $c=5,42453\text{Å}$ ، كما حصلنا على معاملات الثقة التالية: $R_p=23,26\%$ ، $R_{exp}=23,74\%$ و $R_{wp}=36,54\%$ و $GoF=1.54$. كما قمنا بدراسة المركب $CaFeO_{2.0}$ حيث وجدنا أنه يتبلور في الزمرة الفضائية الرباعية *P4/mmm*. حيث وجدنا ان خلية وحدته تمتلك ثوابت الشبكة التالية: $a=b=3,87182\text{Å}$ ، $c=3,32187\text{Å}$ ، $R_{exp}=0,52\%$ ، $R_{wp}=7,02\%$ و $GOF=13.41$ و $R_p=4,30\%$ ، لنقوم بعدها بتوظيف النتائج المتحصل عليها للعينة الثانية في برنامج الرسم البلوري *B.S-1.80 beta*. عند رسمنا البنية البلورية للمركب المدروس تبين لنا ان ذرات الحديد تشكل مع جوارها المباشر ذرات الاكسجين شبكات مربعة متكررة بطريقة لانهاية وفق الاتجاهين *a* و *b* لتشكيل طبقات لانهاية ذات الصيغة $(FeO_2)_\infty$ مفصولة بواسطة ذرات الكالسيوم *Ca*.

ومع هذه النتائج نكون قد حققنا الهدف المرجو من الدراسة ألا وهو تحديد البنية البلورية للمركب $CaFeO_2$.

وكنظرة مستقبلية نأمل في توفر المعدات والأجهزة من اجل تحضير عدة مركبات من عائلة الاكسوفرات على مستوى مخبرنا.

ملخص:

إن الهدف من هذا العمل هو تحديد البنية البلورية للمركب CaFeO_2 ، حيث حضرت عينات من مسحوق المركب $\text{CaFeO}_{2.5}$ بطريقتين: طريقة المحلول الصلب وطريقة المحلول السائل (Sol-Gel)، وقمنا كذلك بدراسة مركب الأكسوفيرات CaFeO_2 المحضر عن طريق إرجاع المركب الأول $\text{CaFeO}_{2.5}$. لقد تم التوصل بواسطة البرنامج Rietveld الذي يعتمد عن طريقة التحسين لـ Rietveld، إلى أن المركب محور الدراسة CaFeO_2 يتبلور في الزمرة الفضائية الرباعية $P4/mmm$ على الترتيب. تتكون البنية البلورية للمركب المدروس من ذرات حديد تشكل مع ذرات الأكسجين شبكات مربعة متكررة بطريقة لانهائية وفق الاتجاهين a و b لتشكيل طبقات لانهائية ذات الصيغة $(\text{FeO}_2)_\infty$. هذه الطبقات تكون مفصولة بواسطة ذرات الكالسيوم Ca . وبهذا نجد بان الهيكل البنوي لهذا المركب يتكون من تسلسل لتكديس هذه الطبقات اللانهائية من الشبكات المربعة FeO_2 في الاتجاه c .

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة السينية على المساحيق، تحسين ريتفالد (Rietveld)، طبقات لانهائية، المحلول الصلب، المحلول السائل، CaFeO_2 .

Abstract

The objective of this study is to determine the crystal structure of CaFeO_2 compound. synthesized Powder samples of the $\text{CaFeO}_{2.5}$ were prepared by both synthesis methods: solid solution and Sol-Gel. The CaFeO_2 Oxoferrate compound is obtained by reduce the $\text{CaFeO}_{2.5}$ compound. The structure of CaFeO_2 compound was determined by Rex-Powder diffraction software based on Rietveld refinement. This compound crystallizes in the Tetragonal $P4/mmm$ space group. In this structure, Fe atoms with their immediate environment constituted by the atoms of O form square planes which are repeated in an infinite way on both a and b directions to form $(\text{FeO}_2)_\infty$ infinite layers. These layers are separated by the Ca atoms. So, the structure consists of a stacking sequence of these infinite layers of square plans FeO_2 in the c direction.

Keywords: CaFeO_2 , Infinite layers, Rietveld refinement, Solid solution, Sol Gel, X-ray powder diffraction.

Résumé

L'objectif de cette étude consiste à déterminer la structure cristalline du composé CaFeO_2 . On a synthétisés échantillons sous forme de poudre du composé $\text{CaFeO}_{2.5}$ par deux méthodes de synthèse: la solution solide et le Sol-Gel. L'obtention du composé Oxoferrate CaFeO_2 passe par la réduction du composé $\text{CaFeO}_{2.5}$. La structure du composé CaFeO_2 a été déterminée par le logiciel Rex-Powder diffraction basé sur l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$. Dans cette structure, les atomes Fe avec leur environnement immédiat constitué par les atomes d'O forment des plans carrés qui se répètent d'une manière infinie sur les deux directions a et b pour former des couches infinies $(\text{FeO}_2)_\infty$. Ces couches sont séparées par les atomes Ca. Donc, la structure se composed'une séquence d'empilement de ces couches infinies de réseaux carrés FeO_2 dans la direction c .

Les mots clés: Affinement Rietveld, CaFeO_2 , Couches infinies, Diffraction des rayons X sur poudre, Solution solide, Sol Gel.