الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العـــــــالي والبحث العلمي

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

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكـاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

من إعداد: خضير الحادة- دبار إيمان

الموضوع

تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب

$(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ بطريقة محلول -هلام

نوقشت يوم: 2021/06/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

ميموني مراد	أستاذمحاضر صنف ب	جامعة الوادي	رئيسا.
محبوب محمد الصادق	أستاذ تعليم عالي	جامعة الوادي	مناقشا.
ريحية غاني	أستاذ مساعد صنف أ	جامعة الوادي	مؤطرا.

الموسم الجامعي: 2021/2020

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية LEVRES.

إهداء

الحمد الله الذي وفقني لإتمام هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية

بمذكرتي هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضله تعالى أهدي هذا

العمل المتواضع

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

" أبي" الغالي أطال الله في عمره وأسأل الله له الشفاء وإلى جنة الله في الأرض التي

غمرتني بفيض حنانها "أمي" الغالية حفضها الله وأطال في عمرها

وإلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها ، أخواتي" فتيحة- مريم"

وإلى" أختي الشيماء" التي كانت لي بمثابة أخت وصديقة وزميلة في مشواري

الدراسي ولكن شاءت الأقدار أن تفرقنا في الماستر.

وإلى إخوتي "محمد- الهاشمي- زكريا - طه" .

إلى أساتذتي الأفاضل خلال المشوار الدراسي.

و إلى كل الأصدقاء

إلى كل من ساندني طوال مسيرتي الدراسية

إلى كل الذين يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي.

خضير الحادة

الإهداء

الحمد الله الذي بنعمته تتم الصالحات و بفضله تتنزل الخيرات و البركات و بتوفيقه تتحقق المقاصد و الغايات .

والصلاة و السلام على الرسولﷺ الكريم المبعوث رحمة للعالمين و الذي أنار الدنيا بنوره للبشرية جمعاء طريق التوحيد و الإسلام.

أما بعد:

أهدي ثمرة جهدي المتواضع:

إلى التي زرعتني بالحياة بذرة....و سقتني من دمها قطرة بعد قطرة

إلى التي لا تروق أغصانها إلا بماء حنانها و بركات دعائها

إلى أمي الغالية: " فاطمة دبار "

إلى من قوم أخلاقي بعد ان خلقني ربي....إلى من أرشدني الي العلم فأنار دربي

إلى من ترعرعت الروح بأفضاله ولا نطمح إلا إلى رضاه
إلى بابا العزيز:" مصباح دبار"

إلى سندي وعدتي إلى عوني يوم شدتي إلى قرة عيني

إخوتي:"فتحي - يوسف "

وأخواتي: " جهاد – زينب –حنان – منار "

إلى أساتذتي الأفاضل و كل من ساهم في تعليمي

إلى كل قلب خفق لي حبا و وفاء

إلى أمة القرآن الكريم

دبار إيمان

شكر و تقدير

الحمد والشكر لله الذي وفقنا في إتمام هذه المذكرة قال تعالى

﴿أن اشكر لله ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه﴾ (لقمان:12)

وقال رسوله الكريم ﷺ "من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عزوجل"

فإنه من دواعي سرورنا وإمتنانا أن أتقدم بالشكر والتقدير إلى أستاذنا

ومشرفنا الفاضل على سعة صدره وصبره الأستاذ "ريحية غاني" ربما

لا تسعفنا الكلمات في قول كلمة الحق فيك فأنت نعمة الأساتذة وأنت خيرة

الخيرة ولو جهودك لما تمكنا من مواصلة هذا العمل .

كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ " محبوب محمد الصادق" لقبوله مناقشة مذكرتنا.

وكذلك الدكتور " ميموني مراد" لقبوله ترأس اللجنة.

كما أتقدم بالشكر والتقدير لجميع الأساتذة الكرام في جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كذلك نشكر طاقم مخبر إستغلال وتثمين المصادرالطاقوية الصحراوية LEVRES بجامعة الوادي.

كما نتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لنا يد العون في سبيل إتمام هذا العمل وخاصة في شقه العملي في مقدمتهم الدكتور"ميموني مراد"

كما نشكر كل من ساعدنا من قريب أومن بعيد ولو بكلمة أو دعوة صالحة وأخص بالذكر" شيماء خضير" وأتمنى لها التوفيق والنجاح في حياتها .

خضير دبار

فهرس المحتويات

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

**** الجزء النظري ****

الفصل الأول : لمحة عامة حول بنية البيروفسكايت والبراونمليريت

I-1- مقدمة..... 15
I-2- بنية البيروفسكايت..... 15
I-2-1- نبذة تاريخية..... 15
I-2-2- وصف البنية البلورية للبيروفسكايت..... 16
I-2-3- أنواع بنية البيروفسكايت..... 18
I-2-3-1- بنيات بيروفسكتية بسيطة 18
I-2-3-2- بنيات بيروفسكتية معقدة 18
I-2-4- شروط إستقرار بنية البيروفسكايت..... 18
I-2-4-1- فعل يان – تيلرJahn-tellereffect..... 18
I-2-4-2- تصنيف غلازر(Glazer)..... 20
I-2-4-2- معامل التحمل (Tolerance factor)..... 21
I-2-5- الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكايت ومشتقاته..... 23
I-2-6- المشتقات البيروفسكيتية..... 24
I-3- بنية البراونمليريت..... 26
I-3-1- نبذة تاريخية..... 26
I-3-2- وصف بنية البراونمليريت..... 26
I-4- خلايا الوقود..... 27
I-4-1- تعريف خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC)..... 29
I-4-2- مبدأ عمل..... 29
I-5- الناقلية الأيونية..... 30
I-6- خلاصة الفصل..... 32
I-7- قائمة مراجع..... 33

الفصل الثاني:الطرق المستعملة لدراسة المركبات البلورية

II-1- مقدمة..... 37
II-2- ماهية الأشعة السينية..... 37
II -2-1- نبذة تاريخية حول الأشعة السينية..... 37
II-2-2- طبيعة الأشعة السينية..... 38
II-2-3- خصائص الأشعة السينية..... 39
II-3- ألية توليد الأشعة السينية..... 39
II-3-1- إنتاج من أنبوبة كوليدج..... 39

II-2-3- إنتاج الأشعة السينية من المادة..... 40
II-2-3-1- الأشعة السينية الإنكباحية(الطيف المستمر)..... 40
II-2-3-2-الأشعة السينية المميزة (الطيف المميز)..... 41
II-4- علم البلورات والأشعة السينية..... 42
II-4-1- البلورة..... 42
II-4-2- علم البلورات..... 42
II-4-3- الشبكة البلورية..... 42
II-4-4- المستويات الشبكية..... 42
II-4-5- تعريف المسحوق..... 43
II-4-6- مفهوم الإنعراج..... 43
II-4-7- قرائن ميلر..... 44
II-4-8- قانون براغ..... 45
II-4-9- النظم البلورية وشبكات برافية..... 47
II-5- الطرق التجريبية لدراسة حيود الأشعة السينية..... 49
II-5-1- الإنعراج من البلورات الأحادية..... 49
II-5-1-1- طريقة لاوي..... 49
II-5-1-2- طريقة البلورة دوارة..... 49
II-5-1-3- طريقة الأفلام المتحركة..... 50
II-5-2- الإنعراج على مساحيق(متعدد بلورات)..... 51
II-6- كاشفات الأشعة السينية..... 52
II-6-1- الشاشة الفلورية..... 52
II-6-2- الأغشية فوتوغرافية (الأفلام الفوتوغرافية)..... 52
II-6-3- العدادات..... 52
II-6-3-1- عداد جايجر..... 52
II-6-3-2- العداد التناسبي..... 53
II-6-3-3- الفرق بين العداد جايجر والعداد التناسبي..... 53
II-6-3-4- عدادات الوميض..... 53
II-7- الجهاز الآلي لحيود الأشعة السينية..... 54
II-8- مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 55
II-8-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 56
II-8-2- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 56
II-9- خلاصة الفصل الثاني..... 58
II-10- قائمة مراجع..... 59

**** الجزء التجريبي ****

الفصل الثالث:تحضيرودراسة البنية البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+}$
III-1- المقدمة..... 63
III-2- الطريقة التجريبية محلول الهلام (SOL GEL)..... 63
III-2-1- شرح الطريقة..... 63
III-3- تحضير العينات..... 63
III-3-1- خصائص الأدوات الأولية المستعملة في التجربة..... 63
III-3-2- المواد المستعملة في المركب المدروس..... 64
III-3-3- مراحل التجربة..... 66
III-4- نتائج التجربة ومناقشتها..... 72

III-4-1- تسجيل البيانات بإستخدام جهاز الإنعراج الآلي..... 72
III-4-2- مخططات إنعراج الأشعة السينية..... 72
III-4-3- معالجة البيانات..... 73
III-4-4- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rievteld"..... 73
III-4-5-عملية التحسين النتائج المركبات $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ عند [X=[0-0.20..... 75
III-5-4-1- المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$..... 75
III-5-4-2- تأثير التطعيم على المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$..... 76
III-5-4-1-2- المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ X=0.05..... 76
III -5-4-2-2- المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.10..... 78
III -5-4-2-3-المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.15..... 79
III -5-4-2-4 -المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.20..... 81
III-6-تأثير التطعيم على نسبة تواجد المركب في الطورين..... 82
III-6-1-تأثير التطعيم على ثوابت الشبكة للطور الأول..... 83
III- 6 -2 - تأثير التطعيم على ثوابت الشبكةc,b,a للطور الثاني..... 84
III -7- الخصائص التركيبية..... 84
III -8- منحنيات مطيافية الاشعة تحت الحمراء لمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$..... 86
III -9- جدول الروابط الكيميائية المتواجدة في المركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$..... 88
III-10- خلاصة الفصل..... 90
III-11- قائمة المراجع 92

قائمة الأشكال

الشكل (I-1): معدن البيروفسكايت (تيتانات الكالسيوم)مأخوذة من منطقة كوسا بروسيا من متحف هارفرد للتاريخ الطبيعي..... 16

الشكل (I-2): يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX وX_2في خلية الوحدة البيروفسكايت..... 16

الشكل (I-3): تمثيل لبنية البيروفسكايتABO_3..... 17

الشكل (I-4): بعض المعادن المميزة ل Aو Bفي بنية البيروفسكايت..... 17

الشكل (I-5): إنقسام الطبقة الإلكترونية 3dللكاتيونBبتأثير يان-تيلر(J-T)..... 19

الشكل (I-6): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر من خلال (a)الإستطالة و(b) الإنضغاط..... 20

الشكل (I-7): نوع الإهتزازQ_2وQ_3 لثماني الوجوهBO_6..... 20

الشكل (I-8): مثال عن ملاحظات Glazerمن أجل زمر مختلفة..... 21

الشكل (I-9): أبعاد الخلية البيروفسكايت المكعبةABO_3..... 22

الشكل (I-10): مشتقات البنية البيروفسكيتية..... 24

الشكل (I-11): إشتقاق بنية البرونمليريت$ABO_{2.5}$عن طريق إحداث شواغرالأوكسجين في المتجه البلوري$[110]_{cub}$ لبنية البيروفسكايت... 25

الشكل (I-12): بنية البراونمليريت$ABO_{2.5}$..... 26

الشكل (I-13): الزمرة الفضائية الممكنة للبراونمليريت..... 27

الشكل (I-14): أشكال بطاريات أكسيد الصلب..... 28

الشكل (I-15): مبدأ عمل خلية أكسيد الصلب..... 29

الشكل (I-16): أماكن عبور لأيونات الأوكسجين (O^{-2})في بنية البراونمليريت..... 30

الشكل (II-1): العالم الألماني رونتيجن..... 37

الشكل (II-2): الطيف الكهرومغناطيسي موضح فيه الأشعة السينية..... 39

الشكل (II-3): أنبوبة توليد الأشعة السينية..... 40

الشكل (II-4): رسم توضيحي للطيف المستمر..... 40

الشكل (II-5): رسم توضيحي للطيف المميز..... 41

الشكل (II-6): الطيف الكامل لأشعة السينية..... 41

الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية..... 43

الشكل (II-8): اتحاد الطور (تداخل البناء)..... 43

الشكل (II-9): عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام)..... 44

الشكل (II-10): نموذج كيفية حساب قرائن..... 44

الشكل (II-11): بعض أمثلة عن قرائن ميلر..... 45

الشكل (II-12): توضيحي يمثل طريقة إستنتاج قانون براغ..... 46

الشكل (II-13): رسم يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة..... 47

الشكل (II-14): طريقة لاوي..... 49

الشكل (II-15): طريقة الانعراج البلورة الدوارة..... 50

الشكل (II-16): تركيب تجريبي يوضح كاميرا فايزنبرغ..... 50

الشكل (II-17): كاميرا ديباي شيرر..... 51

الشكل (II-18): عداد جايجر ذو شكل إسطواني..... 53

الشكل (II-19): جهاز الإنعراج الألي..... 54

الشكل (II-20): جهاز الإنعراج الألي مقياس الزاوية..... 55

الشكل (II-21): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 56
الشكل (II-22): مخطط المطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 56
الشكل (III-1): نترات جادولينيوم$(Gd(NO_3)_3+6H_2O$)..... 65
الشكل -III-2): نترات السترونثيوم(SrN_2O_6)..... 65
الشكل (III-3): نترات الحديد$(FeN_3O_9+9H_2O)$..... 65
الشكل (III-4): نترات الكالسيوم$(CaN_2O_2+4H_2O)$..... 65
الشكل (III-5): ميزان حساس..... 66
الشكل (III-6): البيشرفوق جهاز الرج المغناطيسي..... 66
الشكل (III-7): المحفزات المضافة..... 67
الشكل (III-8): المحلول بعد اظافة المحفزات..... 67
الشكل (III-9): تشكل الهلام..... 67
الشكل (III-10): المركب بعد الحرق..... 68
الشكل (III-11): المسحوق بعد عملية الكلسنة..... 68
الشكل (III-12): الفرن من نوعNabertherm..... 68
الشكل (III-13): المسحوق في الهاون..... 69
الشكل (III-14): المسحوق المطحون..... 69
الشكل (III-15): ألة التقريص..... 69
الشكل (III-16): الأقراص..... 69
الشكل (III-17): مخطط يوضح المعالجة الحرارية..... 70
الشكل (III-18): مخطط مراحل التجربة..... 71
الشكل(III-19): **جهاز الانعراج الالي من نوع** PROTO AXRD Benchtop المستعمل في دراسة العينات..... 72
الشكل (III-20): مخططات الانعراج الاشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول هلام عند درجات الحرارة °800C..... 73
الشكل (III-21): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$..... 75
الشكل (III-22): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$عند x=0.05..... 77
الشكل (III-23): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd_X)Sr_{0.1}\ FeO_{2.5+\delta}$عند x=0.10..... 78
الشكل (III-24): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd_X)Sr_{0.1}\ FeO_{2.5+\delta}$عند x= 0.15..... 80
الشكل (III-25): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd_X)Sr_{0.1}\ FeO_{2.5+\delta}$عند x= 0.20..... 81
الشكل (III-26): منحنى تغير نسبة تواجد المركب في الطورين بدلالة نسبة التطعيم..... 83
الشكل (III-27): منحنى تغير ثوابت الشبكة a وcبدلالة نسبة التطعيم X..... 83
الشكل (III-28): منحنى تغير ثابت الشبكة bبدلالة نسبة التطعيمX..... 83
الشكل (III-29): منحنى تغير الحجم بدلالة نسبة التطعيم 84
الشكل (III-30): **تغيرات ثوابت الشبكة,caبدلالة نسبة** التطعيمx..... 84
الشكل (III-31): منحنى تغير ثابت الشبكة bبدلالة نسبة التطعيمx..... 85
الشكل (III-32): منحنى تغير الحجم بدلالة نسبة التطعيم..... 85

الشكل (III-33): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 86
الشكل (III-34): المنحنى الاشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$عندx=0.05..... 87
الشكل (III-35): المنحنى الاشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0 .10..... 87
الشكل (III-36): المنحنى الاشعة تحت الحمراء للمركب $Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عندx=0 .15..... 88
الشكل (III-37): المنحنى الاشعة تحت الحمراء للمركب $Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.20..... 88

قائمة الجداول

الجدول (I-1):	معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكيتية.....	23
الجدول (I-2):	خواص بعض المركبات البيروفسكيتية والتطبيقات الممكنة لها.....	23
الجدول (II-1):	الاطوال الموجية المنبعثة من اكثر الأهداف شيوعا من مجال علم البلورات.....	42
الجدول (II-2):	شبكات برافية الأربع عشرة القائمة على النظم المختلفة السبعة.....	48
الجدول (III-1):	قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma.....	74
الجدول (III-2):	قيم الوسائط البلورية النظرية لطور الثاني الخاصة بالزمرة Pnma	75
الجدول (III-3):	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	76
الجدول (III-4):	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$.....	76
الجدول (III-5):	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب$(Ca_{1-X}Gd_X)0_{.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$عند X=0.05.....	77
الجدول (III-6):	مواقع الذرات في المركب$(Ca_{1-X}Gd_X)Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ عند x=0.05للطورين.....	78
الجدول (III-7):	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب$(Ca_{1-X}Gd_X)0_{.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ X=0.10.....	79
الجدول (III-8):	مواقع الذرات في المركب$(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$عند X=0.10 للطورين.....	79
الجدول (III-9):	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب$(Ca_{1-X}Gd_X)0_{.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$X=0.15.....	80
الجدول (III-10):	مواقع الذرات في المركب$(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$عند X=0.15 للطورين.....	80
الجدول (III-11):	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب$(Ca_{1-X}Gd_X)0_{.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$X=0.20.....	82
الجدول (III-12):	مواقع الذرات في المركب$(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$عند X=0.20.....	82
الجدول (III-13):	الروابط الكيميائية للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء.....	88

قائمة الرموز

- **الحروف اللاتينية**

a, b, c	وسائط الشبكة البلورية [Å].
A, B	كاتيونين.
r_A	نصف قطر الأيونA [Å].
r_B	نصف قطر الأيونB [Å].
r_O	نصف قطر الأيونO [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_g, T_{2g}	مستويي طاقة.
e^-	شحنة الكترون $e=1.602*10^{-19}c$.
E	طاقة الفوتون [ev].
h	ثابت بلانك $h=6.626*10^{-34}$ [J.s].
c	سرعة الضوء في الفراغ $c=3*10^8$ [m/s].
C°	درجة الحرارة.
d_{hkl}	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].
K	المدار ذات الرتبة 1 في الذرة.
L	المدار ذات الرتبة 2 في الذرة.
M	المدار ذات الرتبة 3 في الذرة.
L_α، K_α، L_β، K_β	الأطياف الخطية.
n	عدد صحيح ويمثل رتبة الانعراج.

N	عدد النقاط في طيف إنعراج المسحوق الملاحظ.
P	عدد الوسائط المحسنة.
R	نصف قطر الفليم [mm].
S	تمثل العينة والمسافة بين مركز الحلقات وأحد الأقواس [mm].
R_{wp}	عامل موثوقية الشكل الجانبي الموزون.
R_{exp}	عامل الموثوقية المتوقع.
R_p	عامل شكل الانعراج.
y_{oi} ، y_{ci}	الشدة الملاحظة و المحسوبة على التوالي.
W_i	عامل التوزين.
U_{iso}	عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي.
t	معامل التحمل "معامل غولدشميت".
V	فرق الكمون [ev].
x	الاحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
y	الاحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
z	الاحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.

- **الحروف اليونانية**

λ	الطول الموجي للأشعة السينية [Å].
υ	تردد الأمواج [Hz].
ω	السرعة الزاوية [rad/s].
α	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية b و c [º].
β	الزاوية بين ثوابت الشبكة a و c [º].
γ	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و b [º].
θ	زاوية الإنعراج لبراغ [º].
δ	الفرق في المسير بين الشعاعين.

المؤشرات

hkl قرائن ميلر.

i دليل الذرة رقمi في الشبكة البلورية.

Cub يدل على أن الإتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة

- **الاختصارات**

GoF معامل جودة التحسين.

SOFC خلية الوقود الأكسيد الصلب.

XRD انعراج الأشعة السينية XRD .

المقدمة العامة

المقدمة العامة

الحياة البشرية في حاجة دائمة للطاقة فهي المسير الأساسي لكل ما يقوم به الإنسان ولا يحدث أي تطور على مستوى المعيشي له من دون ما يسمى بالطاقة ، ولهذه الطاقة مصادر مختلفة ولا يزال أغلبيتها تقليدية تتمثل في آلات الإحتراق والبطاريات الكلاسيكية [1].والآت الإحتراق الداخلي المنتجة للكهرباء تستمد الوقود من مصدر خارجي ، الذي غالبا ما يكون الوقود الأحفوري الذي تفيد دراسات كثيرة أنه على وشك النفاذ [2]. ولهذا بذلت وسخرت كل الجهود للحصول على الحلول بديلة للطاقة نستطيع اثناءها الإنتقال من مصادر الأحفورية إلى مصادر أكثر ديمومة وأقل تكلفة وأقل تلوثا .

حاول العلماء استغلال الطاقات المتجددة (طاقة شمسية ، طاقة الرياح ، طاقة مائية ...إلخ) والمتوفرة بشكل كبير وغير مكلفة كما أنها أقل تلوثا للبيئة . ألا أن هذه المصادر البديلة تعاني من بعض السلبيات مما يجعل مجال تطبيقها محدود ، وبعض مكلف جدا ، وهذا الشيء الذي دفع الباحثين إلى التوجه إلى مصدر آخر بديل وغير ملوثة وبأقل الأسعار وموجودة في كل مكان ووقت، والمصدر البديل هو الهيدروجين حيث توصل العلماء إلى صنع مركبات تعتمد على الهيدروجين كوقود لها ، وتسمى بخلايا الوقود ومن بينها خلايا وقود الأكسيد الصلب SOFC .[3]

تعتبر خلية وقود الأكاسيد الصلب من أكثر أنواع الخلايا ذات كفاءة عالية وقد تصل في بعض الأحيان إلى 60% والتي تتميز بأنها تعتمد على الإلكتروليت الصلب المتكون من مركبات سيراميكية قوية وغير مسامية ، ألا إن أكبر مساوئها هو درجة حرارة تشغيلها عالية والتي تصل إلى°C 550مما يؤدي إلى طول فترة الإقلاع ، ولهذا مما يتطلب إستخدام مواد باهضة الثمن .[5][4]

يعتبر المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ من ضمن مركبات البراونمليريت والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة ،ودراسة تأثير التطعيم فيها بإستعمال تقنية إنعراج الأشعة السينية على المساحيق ، والإستعانة ببرنامج يدعي بـ: "Rex-Powder diffraction"، وبغية تحقيق هدف الدراسة سيتم عرض بحثنا في ثلاثة فصول:

*الفصل الأول : سنخصص في هذا الفصل للتعرف على بنية البيروفسكايت، شروط إستقرارها خصائصها ومشتقاتها ، وسنتطرق إلى مركبات البراونمليريت ومن اهم تطبيقاتها خلايا الوقود SOFC وسنعرج إلى ظاهرة الناقلية الايونية .

*الفصل الثاني: سيتضمن هذا الفصل أهم الطرق والتقنيات المستعملة في علم البلورات وهي طريقة إنعراج الأشعة السينية ، وسنتطرق فيه إلى طبيعتها ومبدأ عملها وأنواعها ، وصولا إلى مبد أ إنعراجها المعتمد على قانون براغ ، وسنتطرق إلى بعض كاشفات الأشعة السينية .وسنتعرج أيضا إلى الأشعة تحت الحمراء ونتعرف إلى مبدائها وطريقة عملها.

*الفصل الثالث :

ويتضمن هذا الفصل تحضير عينات للمركبات $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ من أجل x=[0-20] بطريقة محلول –هلام ثم دراسة البنية البلورية لكل مركب بإستعمال الأشعة السينية و البحث عن الروابط كيميائية الموجودة في المركبات المدروسة بإستعمال الأشعة تحت الحمراء.

قائمة المراجع

[1]S. Basu, Recent Trends in Fuell Cell Science and Technology, Springer-Verlag New York Inc., 2007.

[2] C. Lamy, J-M. Leger.Les piles à combustible: application au véhicule électrique. Journal de physique IV Colloque, 1994, 04 (C1), pp. C1-253-C1-281.

[3] م.خضير، "دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للأنيونات O^{-2} في المركب Ca0.7Sr0.3FeO2.5"،مذكرة ماستر ، جامعة الوادي ، الجزائر (2018).

[4]A.B.Stambouli ,E.traversa , "Solid OXide fuel cells (SOFC):a review of an environmentally clean and efficient source of energy " , University of Roma ' Torvergata', renewable and sustainable energy reviews 6,433-455) (2002).

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

[6]M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, Rex:"A computer program for structural analysis using powder diffraction data", J. Appl. Cryst.42, (2009) 538-539.

الجزء النظري

الفصل الأول

لمحة عامة حول مركبات البيروفسكايت و البراونمليريت

I-1- مقدمة :

لقد حضيت خلايا الوقود بإهتمام كبير من طرف العلماء فتعددت أنواعها ، من بين هذه الخلايا نجد خلايا الوقود الأكاسيد الصلب (SOFC)التي هي عبارة عن أنظمة كهروكيميائية قادرة على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية ، ولزيادة كفاءة هذه الخلايا لابد من تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها والتي تسمى ب : الأكاسيد وتعتبر عائلة البيروفسكايت من أفضل العائلات. وهذا يعود إلى وفرة هذه المركبات وبفضل خصائصها الفيزيائية المختلفة ، ومن بين هذه المواد التي تدخل في تركيب خلايا الوقود SOFCعديدة منها: مركبات البراونمليريت التي هي ذات أصل بروفسكيتي[1][2].

وفي هذا الفصل سيتم التطرق إلى بنية البيروفسكايت ، حيث تستهل الدراسة بنبذة تاريخية عن بنية البيروفسكايت ثم الوصف البنيوي لها ثم التعرف على أنواعها ثم إلى شروط إستقرارها وأيضا الخصائص الفيزيائية والتطبيقات الممكنة لها وكذلك المشتقات البيروفسكيتية ويتم التعريج إلى بنية البراونمليريت ثم التعرف لوصفها العام لهذا الأكسيد وتطبيقاتها وفي الأخير الناقلية الأيونية.

I-2- بنية البيروفسكايت :

I-2-1- نبذة تاريخية :

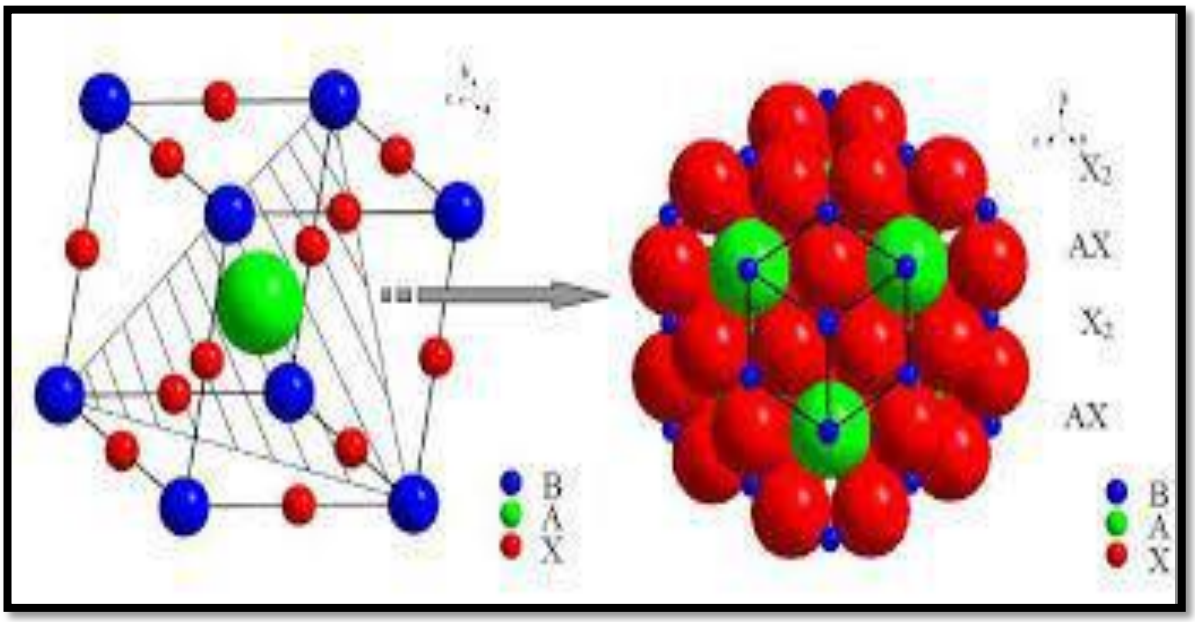
تم إكتشاف معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم $CaTiO_3$عام 1839م في جبال الأورال بروسيا كما يوضحه الشكل (I-1)من طرف العالم غوستافروز(Gustav Rose)،وصفاته البنيوية تنتمي إلى إحدى أوسع عائلات الأكاسيد البلورية (البيروفسكايت)،وإكتسبت إسمها من عالم المعادن الروسي ليف ألكسفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevichvonperovski) تكريما له .

كما نشر لأول مرة التركيبة البلورية لبنية البيروفسكايت عام 1945 م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم$BaTiO_3$ من طرف العالم البلورات الإيرلندي ميغوا [3][5].

وفي النصف الثاني من القرن 20وجد الباحثون العديد من المواد تمتلك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات ،فلقد وصفت التركيبة البنيوية لها بالصيغة الكيميائية العامة ABX_3حيث B،A كاتيونات و X أنيون يمكن أن يكون (O^{-2}،F^- ,Cl^- ,Br^{-2},S^{-2}) يشكلان مع بعضهما صفوفا ذات تعبئة متراصة (محكمة التراص) وتتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AXوX_2كما هو موضح في الشكل (I-2).

فالبيروفسكايت هي مادة تتمتع بهيكلية بلورية خاصة وتجلب الكثير من الإنتباه بسبب التنوع الكبير على المواد ذات الناقلية الفائقة وأنصاف النواقل ، العوازل الكهروحرارية، بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة [4].

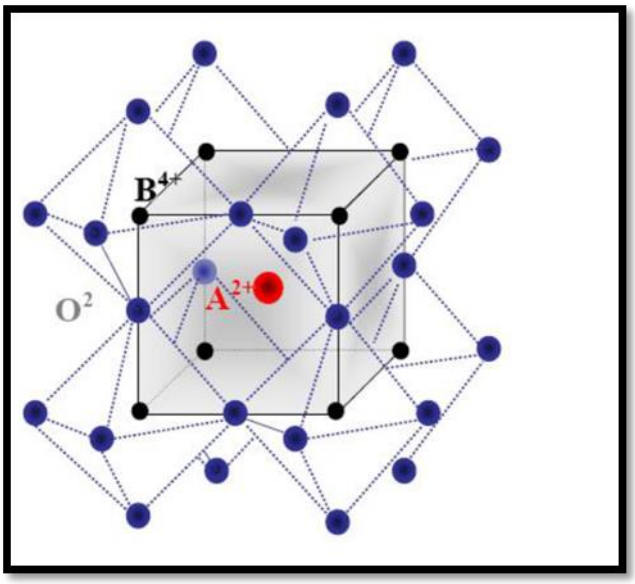
الشكل(I-1): معدن البيروفسكايت(تيتانات الكالسيوم) مأخوذة من منطقة كوسا بروسيا من متحف هارفرد للتاريخ الطبيعي[8].



الشكل (I-2): يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX وX_2 في خلية الوحدة البيروفسكايت[5].

I-2-2- وصف البنية البلورية للبيروفسكايت :

تعتبر مركبات بيروفسكايت أكثر المركبات تنوعا من حيث الخصائص الفيزيائية بالإضافة إلى كونها تعرف إلى اسم المعدن الطبيعي تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$، كما توصف البنية البيروفسكيتية بالصيغة العامة ABX_3 ذات بنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية $Pm\bar{3}m$ و($a_0 \approx 4Å$) في الحالة المثالية، هي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغر B الذي يمثل شاردة مهبطية (موجبة الشحنة)موجودة في بنية ثماني الوجوه BO_6، وثمانيات الوجوه هذه ترتبط مع بعضها البعض عن طريق القمم ، كما أن الكاتيون A الذي يمثل شاردة مهبطية (موجبة الشحنة) موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة كما في الشكل(I-3)[9] [10] [4].



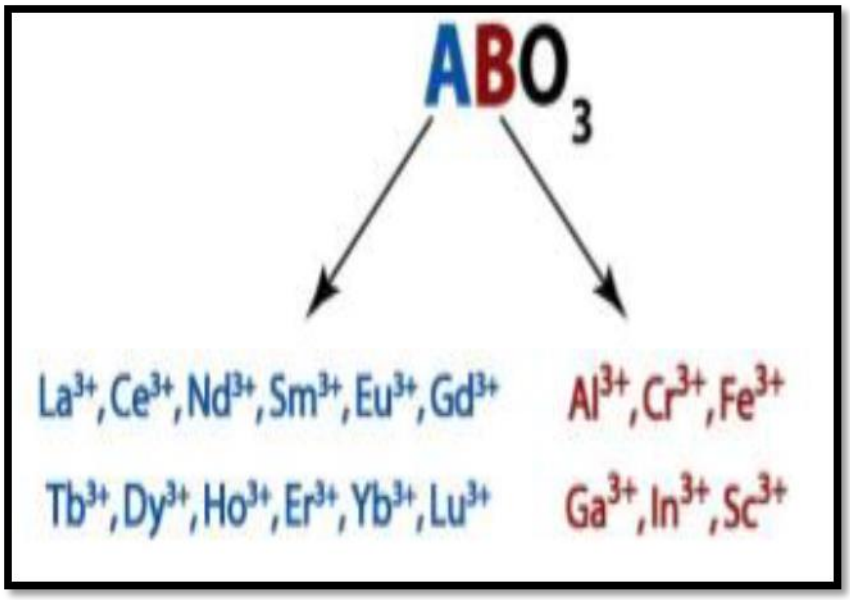
الشكل(I-3): تمثيل لبنية البيروفسكايتABO_3[10].

حيث :

A: كاتيون من عائلة المعادن القلوية الترابية النادرة يتميز بجوار الأقرب يساوي 12 [11].

B: كاتيون من المعادن الإنتقالية أو الترابية النادرة ويتميز بجوار الأقرب يساوي6 [11].

O:هي أيون أكسجين ويتميز بجوار الأقرب يساوي 6 [11].أنظر الشكل (I-4)



الشكل (I-4): بعض المعادن المميزة ل A وB في بنية البيروفسكايت[11].

من أجل تشكيل أكسيد بنية البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع عددي التكافؤ للثنائية (A^{m+}،B^{+n}) أي m وn على التوالي مساو إلى 6+وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل

حجما B^{+n} في رؤوس المكعب، والأيونات O^{-2} تشغل مركز الحواف، أما الكاتيون A^{+m} فيتموقع في مركز المكعب [7][6].

I-2-3- أنواع بنية البيروفسكايت :

يعود تصنف بنية البيروفسكايت على حسب احتلال أنواع الذرات للمواقع A و B، و تنقسم البنية إلي فئتين[13][12]:

I-2-3-1- بنيات بيروفسكيتية بسيطة :

في هذه الحالة يكون A وB كلاهما مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل :

$CaTiO_3$,$KNbO_3$, $BaMnO_3$,$PbTiO_3$,$SrTiO_3$, $BaTiO_3$

I-2-3-2- بنيات بيروفسكيتية معقدة :

في هذا النوع من التركيبة البنيوية تحتل AوB كلاهما من طرف نوعين من الذرات مثل :

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}COO_3$,$PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

I-2-4- شروط إستقرار بنية البيروفسكايت :

إن من شروط استقرار بنية البيروفسكايت هو إرتكازها على 3 عوامل مهمة :

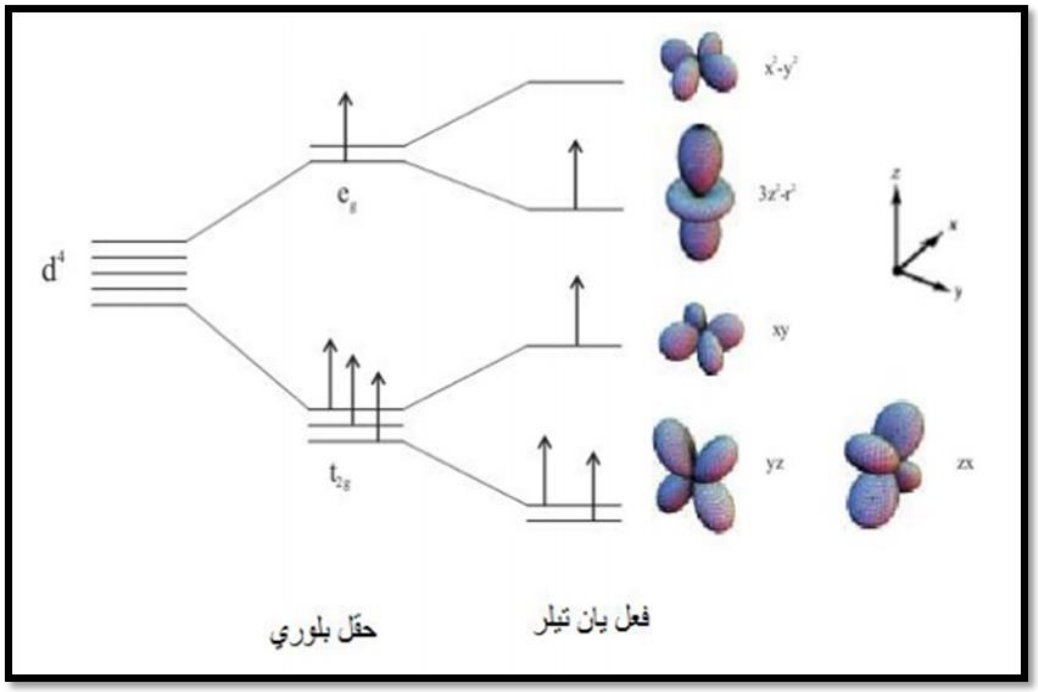
(فعل يان –تيلر ، تصنيف غلازرGlazer ، معامل التحمل) وسنتطرق لها واحدا تلو الآخر :

I-2-2-1-فعل يان – تيلر:

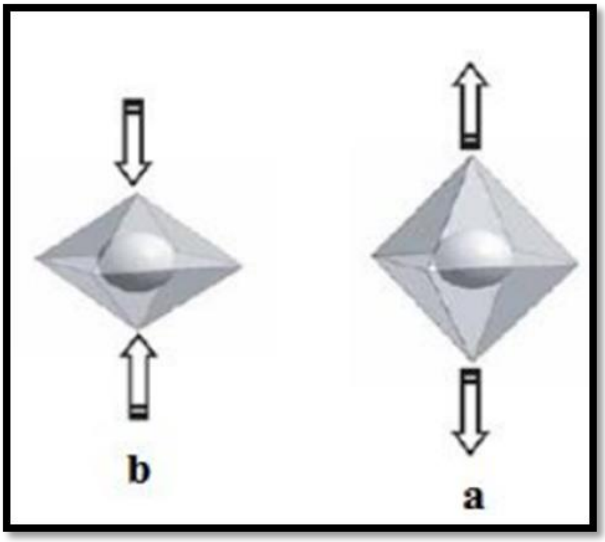
سمي هذا التأثير على اسم العالمين هيرمان آرثريان وإدوارد تيلير أول من قدم دراسات عنه في عام 1937م،ويشار إلى تأثير يان –تيلير أحيانا بتشوه يان –تيلير الناتج عن إستطالة أو ضغط في ثمانيات الأسطح. BO_6 وذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الإنتقالية (الكاتيوناتB) مع الأوكسجين المحيط بها .وتنص النظرية يان –تيلير أساسا على أنه "كل جزئ غير خطي ،لايمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها إنحلال في الحالة المستقرة "حيث لوحظ هذا التأثير في ثماني الأسطح BO_6للكاتيوناتBفي مركز ثماني الأسطح الأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3dإذ أن هذه الأخيرة تمتلك 5 أوربيتالات بالإضافة إلى أنه يمكن لهذه الأوربيتالات الذرية الخمسة (d_z،$d_{x^2-y^2}$،d_{yz}،d_{xz}،d_{xy}) أن تنقسم إلى مستويين طاقةT_{2g}وE_g ففي حين أن T_{2g}يتكون من ثلاث أوربيتالات (d_{yz},d_{xz},d_{xy}) وE_g يتكون من أوربيتالين (d_z,$d_{x^2-y^2}$)، وتكون الطاقة الناتجة من المداراتT_{2g}،منخفضة مقارنة مع الطاقة الناتجة من المدارات E_g[14].

إن مستويات الطاقة تخضع لحالة إنحطاط عن طريق تأثير يان –تيلر،حيث يتموقع هذا الأخير في

تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات وحالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، وينص هذا التأثير على أن : "لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية ، فإنه يجب تشويه الجزئ من أجل خفض التناظر والطاقة في النظام "وهذا يتم بالإستناد إلى الإلكترونات في الطبقة 3dللكاتيونات B. وبالزيادة إلى ذلك أن مستويات الأوربيتالاتE_gوt_{2g} تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة والتقليل من الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (I-5) وبالتالي يحدث تشوه (إستطالة أو ضغط) في ثماني الأسطح للأكسجين حول الكاتيونات B والشكل(I-6) يوضح ذلك [14] [15] [16].



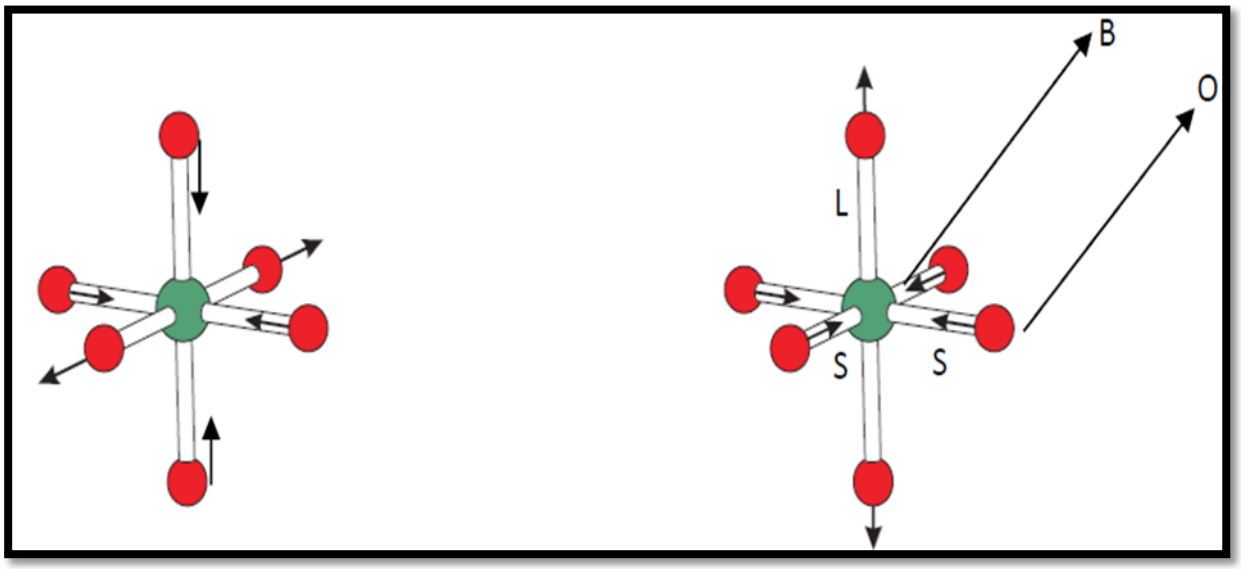
الشكل(I-5):إنقسام الطبقة الإلكترونية 3dللكاتيونBبتأثير يان-تيلر(T-J)[15].



الشكل(I-6):تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان-تيلر

من خلال (a)الإستطالة و(b)الإنضغاط[16].

هذا التشوه يتم من خلال اختلاف مناحي من الروابط المختلفة. ويمثلها تراكب وضعي الاهتزاز Q2 و Q3 المبين في الشكل (I-7) وتستقر البنية عن طريق تمييز 3 أطوال روابط لروابط ثماني الوجوه وهي الروابط الطويلة (L). الروابط القصيرة (S) في المستوي (XYO) والمحور Z يربط الطول المتوسط بالطول m [15].

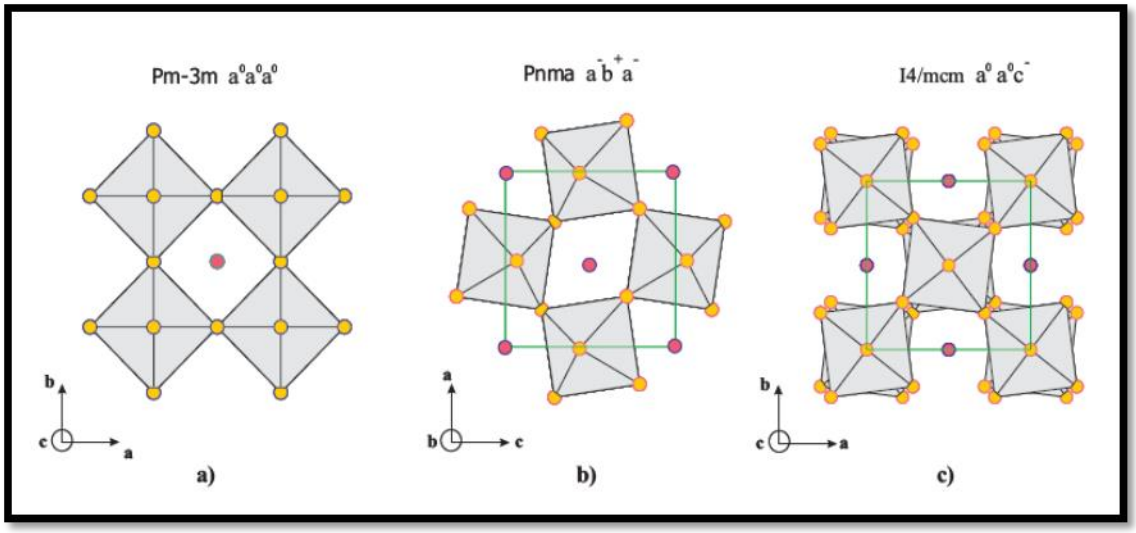


الشكل (I-7):نوع الإهتزاز Q_2وQ_3 لثماني الوجوه BO_6[15].

I-2-4-2-تصنيف غلازرGlazer:

اقترح "Glazer"في سنة 1972م تدوين يسمح بتصنيف جميع دورانات ثماني الوجوه حول المحاور3 في مكعب البيروفسكايت، هذا التدوين يصف 23 نظاما التي درست منذ ذلك الحين أيضا من طرف العالم وودوارد (Woodward). وتوصف عن طريق تحديد دوران ثمانيات الوجوه حول المحاور الثلاثة

الممكنة للبيروفسكايت المثالي و الشكل (I-8) يوضح مثال عن ملاحظات Glazer[17]،[18]..



الشكل(I-8): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [15].

$a^0a^0a^0$ يصف البنية المثالية للبروفسكيت ذو الزمرة الفضائية المكعبة $Pm\bar{3}m$.

$a^-b^+a^-$ السعة الدورانية حول a وbهي نفسها ولكن مختلفة في b، ويكون دوران ثماني الوجوه المجاورة aوc في الإتجاه المعاكس ومتطابقة في الإتجاه b. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية pnma.

$a^0a^0c^-$ تكون السعة الدورانية على طول المحور a وb(أي في الطبقة الأساسية)، وتوجد استدارة طويلة على طول المحور الكبير مع حركة متعاكسة بين كل طبقة .ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية I4/mcm[15].

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

درس غولدشميت(Goldshmidt) إستقرار بنيات البيروفسكايت منذ سنة 1928بإستخدام معايير هندسية ،وبما أن البنية البيروفسكيتية تتمتع بمرونة عالية وهذه المرونة ينشأ عنها مقدار بعدي خاص يتعلق بأبعاد الخلية يسمى معامل التحمل t.عرفه غولدشميت على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية ،ويمكن تعريفه أيضا على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات AOوBOعلى النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم تحمل الأيونات أم لا من قبل البيروفسكايت، ومن المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تسمى ب"بنية البيروفسكايت المثالية" بالإضافة إلى أنه يمكن إعتباره مؤشرا لمعرفة نوع الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى [15][12].

إن المسافة بين الذرات من نفس النوع أي BBوAAفي البنية البيروفسكيتية والتي يعبر عنها ب (a)تخضع لشروط من أجل تحقيق الاستقرار ويعود هذا إلى حجم الكاتيونين A وB الذي يلعب دور أساسي في الخلية لتكون مستقرة أو مشوهة،وفي الحالة المستقرة تملك البنية البيروفسكيتية معامل تحمل محصور بين $0.75<t<1.02$ويعرف معامل التحمل بالصيغة التالية :

$$(r_A+r_o)^2 = 2(r_B+r_o)^2 \qquad (1\text{-}I)$$

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

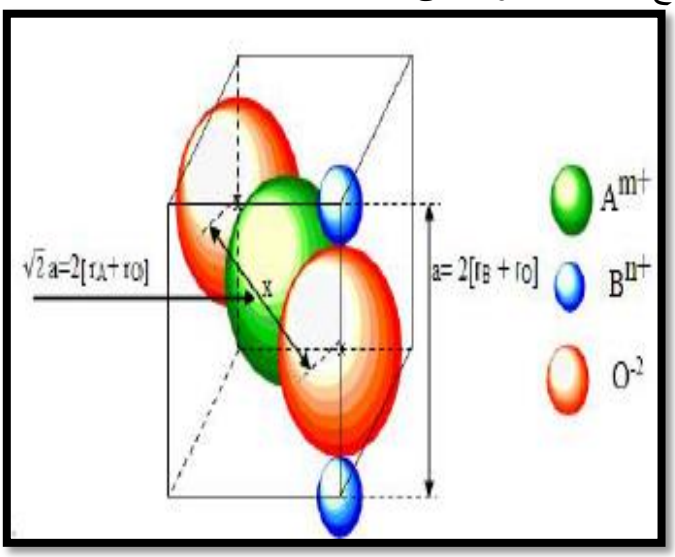
$$\frac{(r_A+r_o)}{\sqrt{2}(r_{B+r_o})} = 1 \qquad (3\text{-I})$$

حيث تمثل: r_A وr_B و r_o أنصاف أقطار الذرات AوBوOعلى التوالي، وبما أن الخلايا مختلفة بين بعضها البعض فإن العلاقة العامة المتعلقة بأبعاد الخلية تكون محققة في حالة البنية المكعبة للبيروفسكايت يمكن كتابتها بالشكل التالي :

$$t=\frac{(r_A+r_o)}{\sqrt{2}(r_{B+r_o})} = 1 \qquad (4\text{-I})$$

هذا العامل يميز التوافق بين الطبقات "AO"و"BO".

والشكل(I-9): يوضح كيفية الحصول على العلاقة السابقة :



الشكل(I-9): أبعاد الخلية البيروفسكايت المكعبة ABO_3[5].

كمثال على معامل غولدشميت نأخذ حالة الأكسيد $SrTiO_3$ الذي يتميز بِبُنية بيروفسكيتية مكعبة بمعني أن t =1 حيث تكون أبعادها كالتالي r_{Sr}=1.44Å ،r_{Ti}=0.605Å و r_O=1.40Å فإذا كان الأيون Sr 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 تُخفض من تناظر التركيب البلوري و بالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية.

بشكل عام هذه الخلية المكعبة تخضع لتشوهات و إنخفاض في التناظر البلوري لقيم أقل من معامل التحمل t، والجدول (I-1) التالي يعطي معاملات التحمل لبعض البُنى البيروفسكايت[20] [15] [19].

الجدول(I-1): معاملات التحمل لبعض البنى البيروفسكيتية [12].

t>1.06 سداسية (Hexagonal))	0.75<t<1.06			t<0.75 الإلمينيت (ilmenite)
	0.99<t<1.06 مكعبة (Cubic)	0.96<t<0.99 تشوه النظام المعيني rthomboedric) Distortion)	0.75<t<0.95 تشوه متوازي المستطيلات Orthorhombic) Distortion)	

I-2-5- الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكايت ومشتقاته :

لقد ركزت الكثير من الأبحاث العلمية على الأكاسيد البيروفسكيتية ABO_3منذ إكتشافها ، وتكمن الأهمية الكلية لهذه الفئة من المركبات من خلال ثماني الأسطح BO_6.لأن أغلبية الأيونات Aمن العناصر القلوية أو القلوية الترابية النادرة وهذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل الأيوني أو الخواص المغناطيسية ، فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص النقل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الإلكتروني للأيون Bوبالتالي يمكن إعتبار المركب$SrTiO_3$عازل لأن المعدن Ti لايملك أي إلكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة)على عكس تماما المعدنين Ni و Cu اللذين يملكان إلكترونات في عصابة النقل ،وبالتالي تجعل المركبات $LaNiO_3$ و$LaCuO_3$مواد ناقلة ،كذلك فإن البيروفسكايت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات كما هو موضح في الجدول (I-2).

الجدول (I-2): خواص بعض المركبات البيروفسكيتية والتطبيقات الممكنة لها [6].

المركب	الخصائص الفيزيائية	التطبيقات
$CaTiO_3$	عازل	أمواج الميكروويف
$BaTiO_3$	فيروكهربائي	أمواج 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 والأيونات	نشر الغاز في الأغشية
$BaInO_{2.5}$	ناقل أيوني	إلكتروليت خلية الوقود الصلب
$AMnO_{3-X}$	مقاومة مغناطيسية كبيرة	رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة

إن الميزة الفيروكهربائية للمركب$BaTiO_3$ المذكورة في الجدول(I-2) تعني 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 المجسم الثماني وتخضع كل الأيوناتTi^{+4} المجاورة لهذا الفعل، وبناء على ذلك سيتم تشكيل ثنائي 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 [6].

أما عن ميزة النقل الأيوني للأوكسجين خاصية مهمة في التطبيقات مثل خلايا الوقود و الأغشية النفوذة للأوكسجين فلقد تم استخدام مواد ذات ناقلية سريعة للأوكسجين ودرجات الحرارة بالقرب من 1000°C ولهذا يُجرى البحث للحصول على المواد التي يمكن تشغيلها في درجات الحرارة المنخفضة لأن هذا من شأنه أن يسهل تشغيل هذه التطبيقات. فعلى سبيل المثال يُعتبر المشتق البيروفسكيتي$BaInO_{2.5}$ ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أُثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أوكسجين لها إمكانية التوصيل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [6].

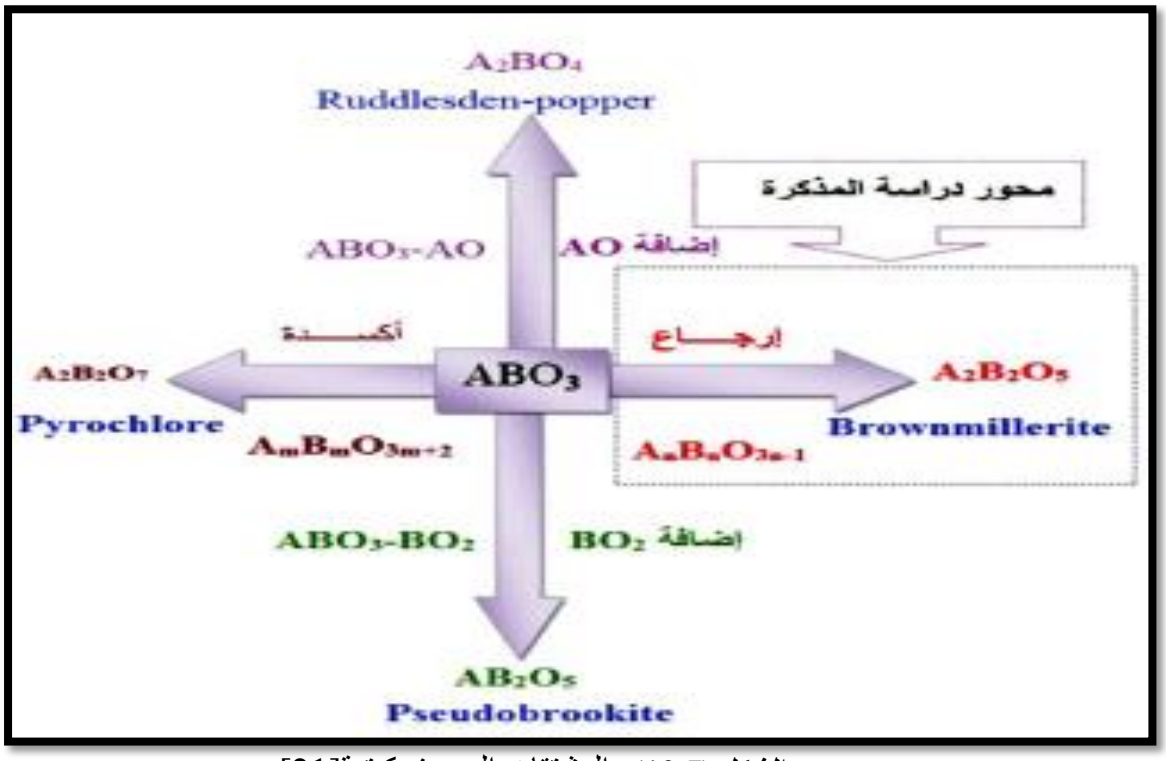
I-2-6- المشتقات البيروفسكيتية:

تم إكتشاف بعض المشتقات البيروفسكايت عام 1986م ،والتي رشحت لأن تكون ذات ناقلية فائقة عند درجات الحرارة العالية وهي تتضمن العديد من المواد . ساهم هذا الإكتشاف في تعزيز البحوث الخاصة بمجال أكاسيد المشتقات البيروفسكيتية ، وكان أول مركب عرف حينها ذو ناقلية أيونية فائقة هو :

$La_{2-X}Ba_XCuO_4$ [6].

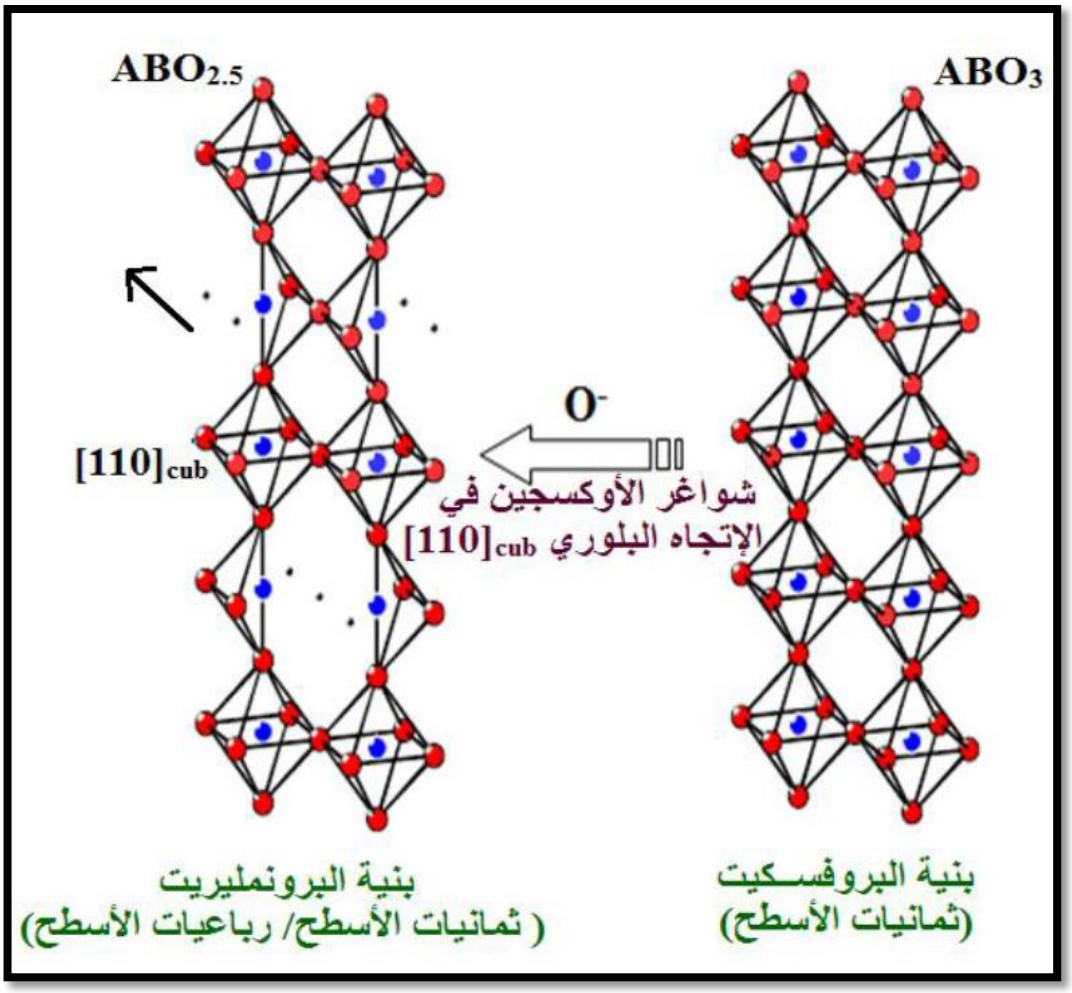
إن بنية البيروفسكايت كغيرها من البنيات ينتج عنها العديد من الأطواركما هو موضح في الشكل (I-10) التي يمكن أن تظهر من خلال مرونة بنيتها وبالإظافة إلى عدم تجانسها(Non-stoichiometric).

فعند إضافة AO إلى البنية البيروفسكيتية تتحول إلى الطور A_2BO_4 (Ruddlesdem-popper). أما عند إضافةBO_2 فينتج عنها الطورAB_2O_5 وكمثال على ذلك Pseudobrookite، و الأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغير محتوي الأوكسجين من خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هي علي التوالي $A_2B_2O_7$ من أمثلتها أكاسيد pyrochlore، و $A_2B_2O_5$ التي تسمي بـ Brownmillerite، وهي محور دراستنا في هذه المذكرة[2] .



الشكل (I-10): المشتقات البيروفسكيتية[21].

والمقصود بالطور أو الناتج $A_2B_2O_5$ هو البنية التي يتم الحصول عليها من خلال إرجاع البيروفسكايت ABO_3عن طريق شواغر الأكسجين (إخلاء لبعض أماكن لأكسجين) أي إزالة 1/3 أيونات الأكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجة في الإتجاه$_{cub}$[110] (والرمز cub يدل على أن الاتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة) وبالتالي الحصول على $ABO_{2.5}$ كما هو موضح في الشكل (I- 11) [22] [5] [6].

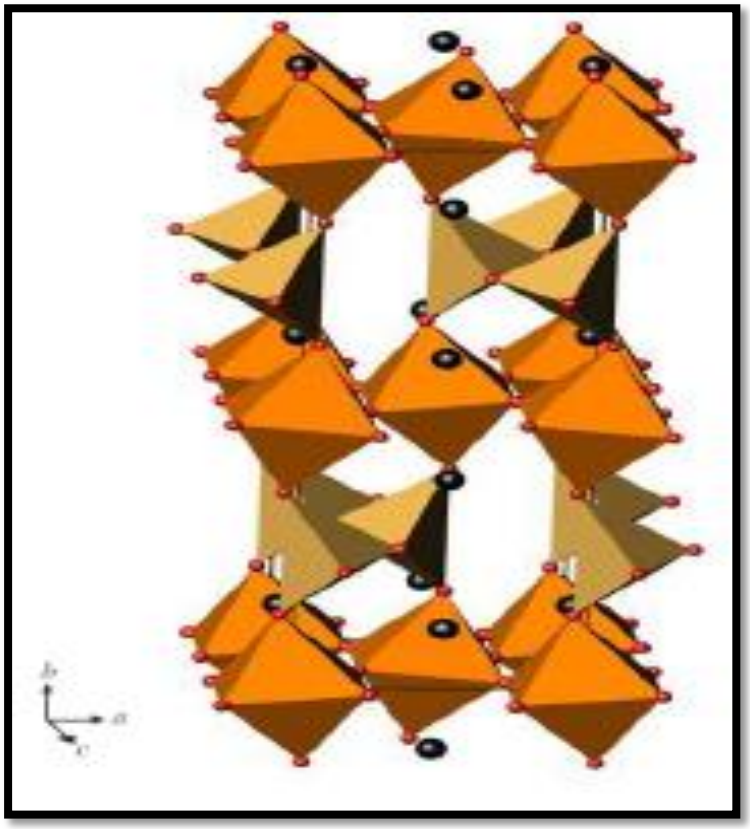


الشكل (I-11): إشتقاق بنية البرونمليريت $ABO_{2.5}$ عن طريق إحداث شواغر الأوكسجين في المتجه البلوري $[110]_{cub}$ البنية البيروفسكايت [22].

I-3- بنية البرانمليريت :

I-3-1- نبذة تاريخية :

ينسب إسم البرونمليريت نسبة إلى العالم برونملير (L.T.Brownmiller) الذي إكتشفها في عام 1928م برفقة العالم هانسن (Hansen) عندما قام بأول دراسة على المركبات التالية: $4CaO{،}AL_2O_3{،}2CaO{،}Fe_2O_3$. حيث تمكنا من إثبات أن الهيكل العام للبرونمليريت$A_2B_2O_5$ 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 [2] كما هو موضح في الشكل (I-12):



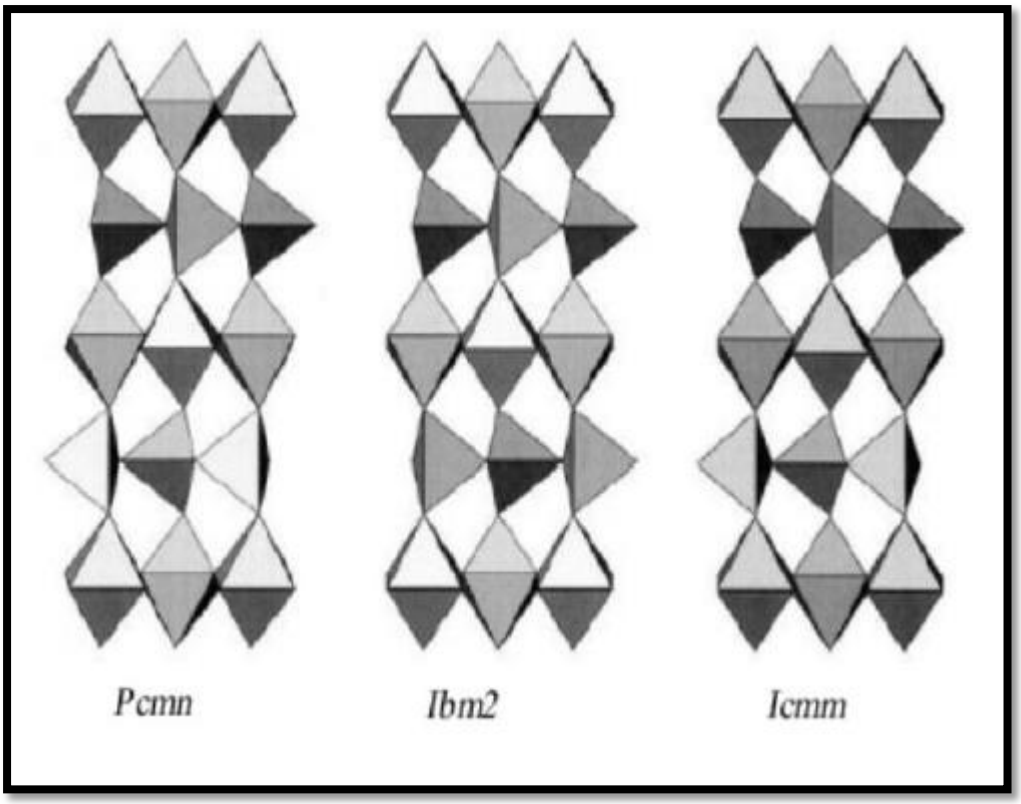
الشكل (I-12):بنية البرونمليريت$ABO_{2.5}$ [23].

I-3-2- وصف بنية البراونمليريت :

يمكن إستخلاص بنية البراونمليريت $A_2B_2O_5$من البنية البيروفسكيتية ABO_3 (بعد المعالجة الحرارية) وذلك من خلال إزالة 1/3من أيونات الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجه (OKO) في خطوط موازية للمحور C (c<a<b) هذه الثغرات التي تشكل قنوات ذات بعد واحد 1Dمن الهجرة لنشر الأيونات في طبقات رباعي السطوح ،الموضح في الشكل (I-12) يمكن أن تساهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأوكسجين[5].

تم إجراء أول دراسة 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[2].

ثم إستخلص العالم برتوت(Bertaut) وزملاؤه التركيب البلوري بإستخدام الزمرة الفضائية pcmn لوصف البنية ، وفي وقت لاحق من قبل العالم colville وزملاؤه بإستخدام الزمرة الفضائية mbI2 (centrosymmetric) من خلال هاتين الدراستين هناك نتائج متضاربة في التماثل ، حيث تختلف الزمرتان pcmn و Icmm. من خلال هذه الأخيرة سيتم ربط السلاسل رباعيات السطوح عشوائيا [5]، وهذا ما يوضحه الشكل (I-13).



الشكل (I-13): الزمرة الفضائية الممكنة للبراونمليريت [5].

I-4- خلايا الوقود :

تم إكتشاف تقنية خلايا الوقود في إنجلترا منتصف القرن التاسع عشر للميلاد على يد السيد وليام روبرت جروف (William Grove). منذ أكثر من 160 عاما ، إلا أنه لم يعلم أن اختراعه الذي وضعه في عام 1839م. سيحل مشكلة تواجه العالم في القرن الواحد والعشرين ، حيث جرب العالمين اميل باوروبريس "EmiL Baur et H. Preis" في سويسرا خلية وقود في درجة الحرارة العالية مزودة بالإلكتروليت من

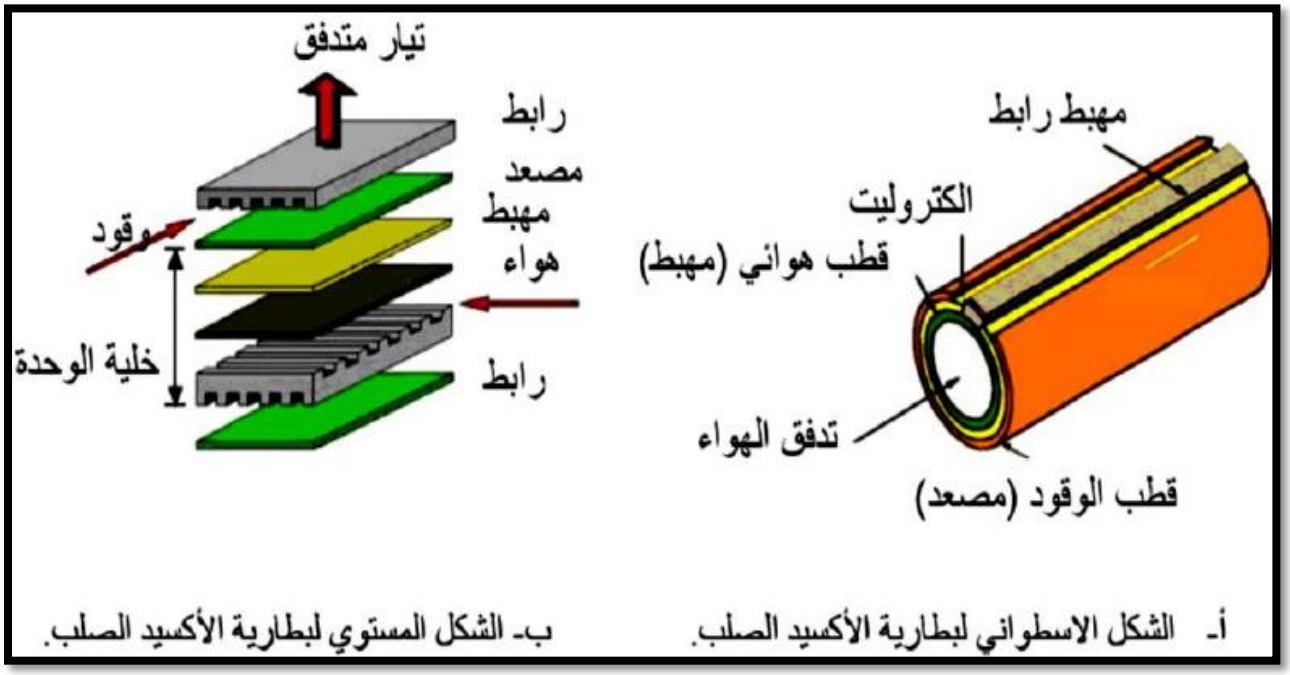
الأكسيد الصلب ، في درجة حرارة 550°Cوذلك بإستخدام مواد مثل الزركونيوم ، الإيتريوم ، السيريوم وواجهوا عدة مشاكل الموصلية الكهربائية والتفاعلات الكيميائية الثانوية غير المنضبطة ، وشهد هذا الإكتشاف عدة بحوث ودراسات من أجل جعل هذه الخلية تعمل بشكل سليم إلى أن نجح باحثون في

واستنجهاوس "Westinghouse" بتشغيل خلية بإستخدام أكسيد الزركونيوم وأكسيد الكالسيوم بطريقة سليمة سنة 1962م [24].

I-4-2- تعريف خلايا الوقود الأكسيد الصلب(SOFC):

هي عبارة عن أنظمة كهروكيميائية قادرة على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية[1] وتوليد تيار كهربائي مستمر ذي توتر ضعيف ،وذات كفاءة عالية وقد تصل إلى 60% وخالية تقريبا من مشاكل التآكل الناجم عن إستخدام المحاليل المائية ، حيث تعمل في درجات حرارة عالية جدا إبتداءا من500°Cوتسمح بالحصول على موصلية أيونية كافية والتوليد المشترك للطاقة (الإنتاج المتزامن للكهرباء والحرارة القابلة للإستخدام). وتتطلب هذه الخلايا وقودا واحدا (H_2,CO,CH_4) ومؤكسد الهواء(O_2)، وبفضل هذه الأنظمة الكهروكيميائية تمكن من إنخفاض في التلوث البيئي بشكل ملحوظ [25].

المكون الرئيسي لخلية الوقود الصلب sofc هو الإلكتروليت الذي يملك بنية ذو طبيعة مسامية وذات ناقلية أيونية عالية في درجات الحرارة المعتدلة ، وبهذا يمكن تصنيع الخلية بأي شكل إسطواني (أنبوبي) أو المسطح (المستوي) كما هو موضح في الشكل (I-14) من ناحية كفاءة خلية الوقود الأكسيد الصلب sofc الشكل المستوي أفضل من الشكل الإسطواني بسبب إنخفاض الممانعة النسبية [27] :



الشكل (I-14): أشكال بطاريات أكسيد الصلب [1].

I-4-3- مبدأ عمل :

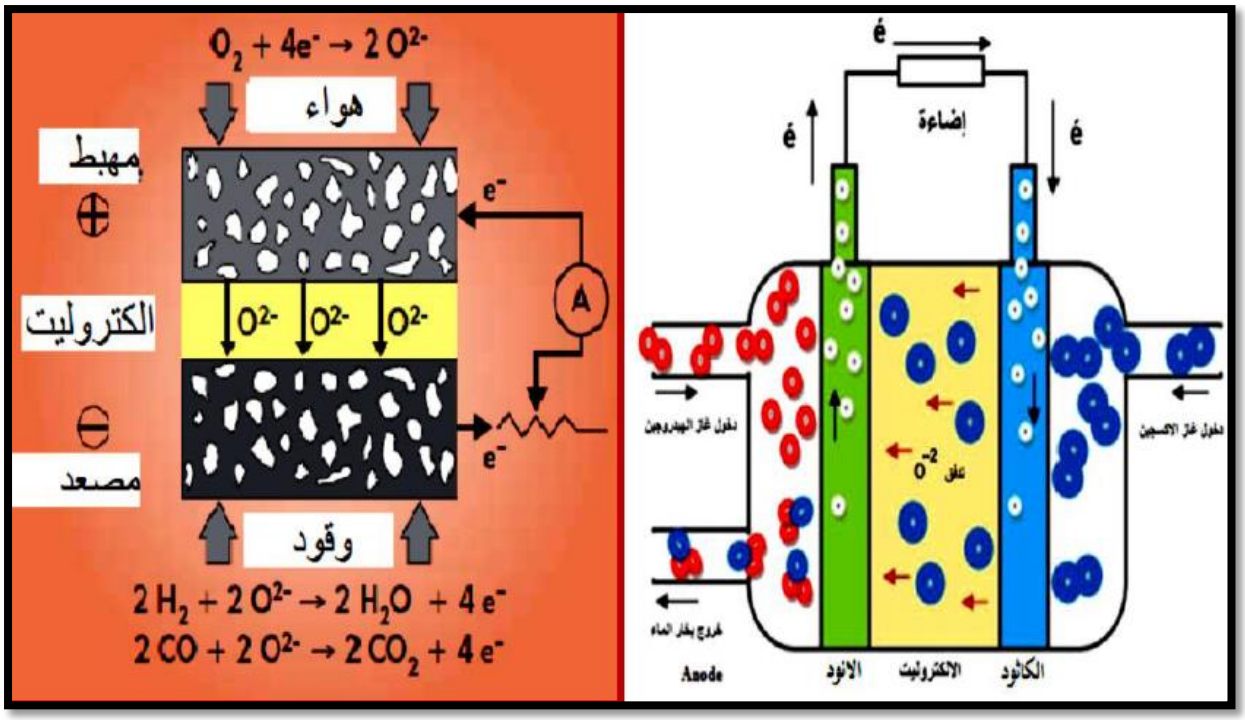
لا يختلف مبدأ العمل كثيرا عن بقية خلايا الوقود غير أن خلية وقود الأكسيد الصلب (sofc) تعمل بأنواع مختلفة من الوقود (الغاز الطبيعي ، الغاز الحيوي ، غاز الفحم ...)، غير أن الإلكتروليت هنا يكون ناقل لأيونات الأوكسجين O^{-2} ، وكما يوضحه الشكل (I-15) فيتحد هذا الأخير مع الهيدروجين في القطب الموجب مع تحرير 4 إلكترونات تسري بدارة كهربائية خارجية، فنحصل بذلك على تيار كهربائي وحرارة [26].

إذن فتفاعل الحاصل في المهبط يحدث إرجاع جزيئات الأكسجين إلى أيونات الأكسجين وفق المعادلة الكيميائية التالية :

$$O_2+4e^- \longrightarrow 2O^{-2}$$

ثم تنحل هذه الأيونات في إلكتروليت الأكسيد الصلب لتنتقل إلى المصعد حيث تؤكسد الوقود ، في هذه العملية يحرر الماء بالإضافة إلى إلكترونات تسري في الدارة الخارجية للخلية حيث تقوم بعملها وفق المعادلة الكيميائية التالية :

$$4H^{+}+2O^{-2} \longrightarrow 2H_2O+4e-$$

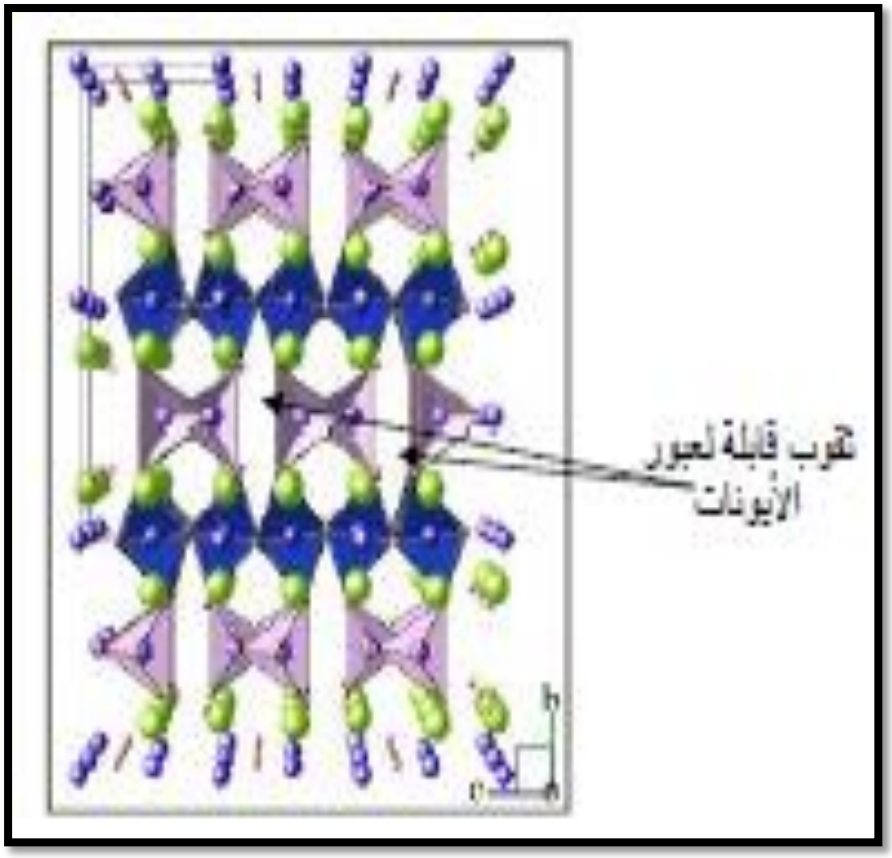


الشكل (I-15): مبدأ عمل خلية أكسيد الصلبsofc [2] [26].

I-5-الناقلية الأيونية (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، وبتالي ترتكز الناقلية الأيونية على درجة الحرارة ، بحيث في درجات الحرارة العالية يمكن أن تكون قريبة من $1s.cm^{-1}$وهي تضاهي قيم الناقلية الأيونية الموجودة في إلكتروليت السائل [2].

إن النقل الأيوني يمثل مبدأ عمل ووظيفة مهمة تستند عليها مركبات خلايا وقود الأكسيد الصلب (sofc) في عملية إنتاج الطاقة الكهربائية ، ولزيادة كفاءة هذه خلايا sofc يجب إيجاد أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين عند درجات الحرارة المعتدلة ، فالبيروفسكايت 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) [21].



الشكل(I-16): أماكن عبور لأيونات الأوكسجين (O^{-2})في بنية البراونمليريت[2].

تعتمد خاصية النقل الأيوني التي تتمتع بها هذه المركبات أساسا على حجم الأيونات والفجوات التي تنتقل عبرها ، ولكن يبقي الجدل القائم هو كيفية مرور أيونات الأكسجين عبر الشبكة البلورية لمركبات البراونمليريت، ولكن هناك 3 إحتمالات أكثر وضوحا وتأييدا من طرف أصحاب الإختصاص لتفسير الظاهرة ألا وهي :

***-الإحتمال الأول :**

وجود قنوات داخل البنية البلورية وهذا في حالة إذا كان مركب البراونمليريت[26].

***-الإحتمال الثاني :**

دراسة إمكانية النقل الأيوني داخل البنية البلورية من خلال الفجوات الموجودة بين الحبيبات أي حدود الحبيبات (Les joints de grains) [26].

***-الإحتمال الثالث:**

لا وجود لقنوات ، ويتم الإنتقال عند ارتفاع درجة الحرارة ينتقل أيون الأكسجين الأول ليصطدم بأيون أوكسجين آخر وهكذا.....إلى أن يخرج أيون الأكسجين الأخير ويكون بذلك قد تم النقل الأيوني [2].

خلاصة:

إن إستحداث بنيات تسمح بناقلية أيونية جيدة من بنية البيروفسكايت، أتاح الفرصة لإكتشاف العديد من المركبات من بين هذه البنيات المستحدثة التي تدخل في صنع الإلكتروليت بنية البراونمليريت المشتقة من بنية البيروفسكايت وذلك بإزالة 1/3 من أيونات الأوكسجين في الطبقات من ثماني الأوجه ، وبالتالي تتشكل فجوات يمكن أن يحدث من خلالها التوصيل الأيوني، وسنحاول دراستها وإعطاء الوصف الدقيق لهذه البنية في الفصل القادم من خلال إنعراج الأشعة السينية .

قائمة المراجع

[1] ر.شويرفات ون. بن علي ، "خلايا الوقود : طاقة المستقبل " ، مذكرة ليسانس ، جامعة الوادي ، 2011.

[2] 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).

[3] khedidja sahraoui,"Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type $BaTiO_3$-$CaTiO_3$", diplôme de Magister, universiteMentouri-Constantine, Algérie, 2008.

[4] بوديارعبيد،"دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار-عنابة، الجزائر،(ص5-7)،2014.

[5]M. S. Mahboub, "Synthése, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca_{1-x} Sr_x $FeO_{2.5-\delta}$ (δ =0, 0.5)", thèse doctorat, université mentouri, Constantine, Algérie, (2012).

[6]F. Lindberg, "Studies of Oxygen Deficient complex cobaltates with peroveskite related structures", Doctoral thesis, Stockholm University, sueden, 2006.

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

[8]https://ar.m.wikipedia.org بيروفسكيت24-03-2021.

[9]ي. فائزي،"دراسة الخصائص الفيزياء-إيكولوجية لمركبات البراونمليريت($0<x\leq0.3$)

$Ca_{1-x}Sr_x$ $FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).

[10]H. Menasra, "et piézoélectriques dans le systéme ternaire ":

$pb0.95(La_{1-z},Bi_z)_{0.05}[(Zr_0.6,Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$",these Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2015.

[11] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب" SrFe0.7Mo0.3O3- δ ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2018).

[12]M.Lamrani , N. Amaouz,"symthése et caractérisation de matériaux diélectrique a structure perovskite complexe de type $Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}$ B_y O_3

(A=sr,B=Zr,...)",thése doctorat , université Mouloud Manneri,Tizi-ouzou Algérie (2011).

[13]Rida kamel , " synthese , caracterisationet proprietes catalytiques des oxydes La_{1-x} M_X CrO_3)((M=sr et ce)",doctorat en sciences , constantine , Algérie (2008).

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

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

[16]] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", doctoral thesis, university college London, U.K, (2010).

[17]A. M. Glazer, "The classification of tilted octaheadra in proveskite", Acta Crystallographica B,28:3384-92,1972.

[18]P. M. Woodward,"Octahedral tilting in peroveskite. I. geometrical considerations", Acta Crystallographica B,53:32-43,1997.

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

[20]C. B. Jurca, Synthése et caractérisation de pérovskites doubles magnéto résistives dérivées de Sr_2FeMoO_6, université paris XI,France (2004).

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

[22]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).

[23]Hany Zakaria ibrahim elshinawi ,synthesis and characterization of cobalt-containing perovskite – type oxides , these doctoralin philosophy , university of birmingham , birmingham,(2010).

[24]A.B.stambouli ,E.traversa, solidoxid fuel cells (sofc):areviewof an environmentally clean and efficient source of energy , renewable and sustainable energy reviews 6, 433-455) (2002).

[25]Earnest garrison,"solid oxide Fuel cells"

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

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

الفصل الثاني

الطرق المستعملة في دراسة المركب

II-1-المقدمة

يتميز هذا العصر بالتقدم العلمي الهائل في شتى جوانب العلوم و المعرفة و قد بدأت سنوات الازدهاربظهور الثورة العلمية في العقد الفريد 1895م-1905م،حيث اكتشفت الظواهر، و أسست نظريات لم تكن معروفة من قبل، أسهمت كثيرا في تغيير مفاهيمنا حول المادة و الطاقة و الكون الذي نعيش فيه .

ان اكتشاف الأشعة السينية التي تمتلك مميزات سمحت باستخدامها في المجال الطبي، و كانت هي البداية لسلسلة من الخدمات العظيمة والمتزايدة بإستمرار في ميادين شتى ، و تؤثر معظمها مباشرة في حياة الإنسان[1].

II-2-ماهية الأشعة السينية

II-2-1-نبذة تاريخية حول الأشعة السينية

تم إكتشاف الأشعة السينية في عام1895 م بواسطة العالم الألماني رونتجين(Roentgen)،حيث قام بتسليط شعاع إلكتروني داخل أنبوب زجاجي مطبق بين طرفيه توتر كهربائي مرتفع ، كان هذا الأنبوب مفرغ من الهواء و تنطلق بداخله إلكترونات من قطب كهربائي سالب إلي قطب الكهربائي موجب،أحيط هذا الأنبوب بورق ذو لون فاتح لحماية المستخدم من المجال الكهرومغناطيسي المنبعث ووضعت شاشة فوسفورية في نهايته .

الشكل(II-1) :العالم الألماني رونتيجن[2].

عندما اصطدم الشعاع إلكتروني بالشاشة بدأت بالتوهج، وعندما وضع ريتشارد رونتجن يده بالصدفة بين الأنبوب و الشاشة الفوسفورية شاهد صورة لعظام يده على الشاشة، و كانت هذ اول عملية تصوير بالأشعة السينية[3]، منذ تلك اللحظة كرس رونتجين كل طاقته لدراسة خصائص هذه الأشعة المجهولة التي تسبب هذا الأثر وسماها الأشعة السينية (بمعنى الأشعة المجهولة) وقد حظيا هذا الاكتشاف بكثيرمن الاهتمام في الاوساط العلمية ومالبث وأن أستخدم في التصوير في المجال الطبي. و قد كانت المعلومات قليلة عن طبيعة هذه الأشعة الموجية في سنوات الاولى بعد اكتشافها إلي أن استطاع العالم ماكس فون لاوى(Max Von Laue) عام 1912 م الجزم بذلك عمليا، كما استطاع كنيبنج و فريدريك(Friedrich - Knipping) بعد عدة محاولات إجراء تجربة ناجحة لتشتت الأشعة السينية على 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[4].

II-2-2-طبيعة الأشعة السينية

الأشعة السينية عبارة عن موجات مستعرضة وموجات كهرومغناطيسية ،تكون محصورة بين الأشعة غاما عالية الطاقة وفوق البنفسجية الأقل طاقة وبالتالي فهي أشعة غير مرئية ، ترددها كبير وطول موجاتها صغير يعبر عنها بالأنغشتروم Å يتراوح الطول الموجي لأشعة السينية بين 0.1Åأنغشتروم(و هو الحد الأدنى لأشعةغاما) و 100Å أنغشتروم (وهو الحدالأقصي للموجات فوق البنفسجية). و تحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية (بوحدات الفولت الالكتروني eV) والذي طول موجته (بالأنغشتروم Å) بالعلاقة [5]:

$$E=h\times c/\lambda$$

حيث:

λ:طول الموجي

h=6.626×10^{-34}joule :ثابت بلانك

C=3×10^{8}m/s:سرعة الضوء

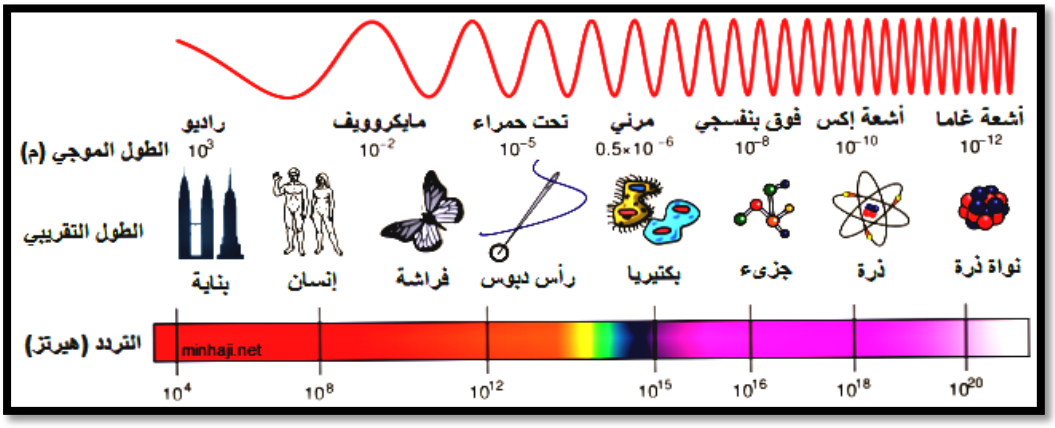
ولدينا ايضا

1eV=1.6 ×10^{-19} joule/S

و بالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$E(eV)=12398/\lambda$$

و يتراوح الطول الموجي لأشعة السينية المستخدمة في المجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5 Å و2.5 Å .



الشكل (II-2):الطيف الكهرو مغناطيسي موضح فيه الأشعة السينية [6].

II-3-2- خصائص الأشعة السينية[3]:

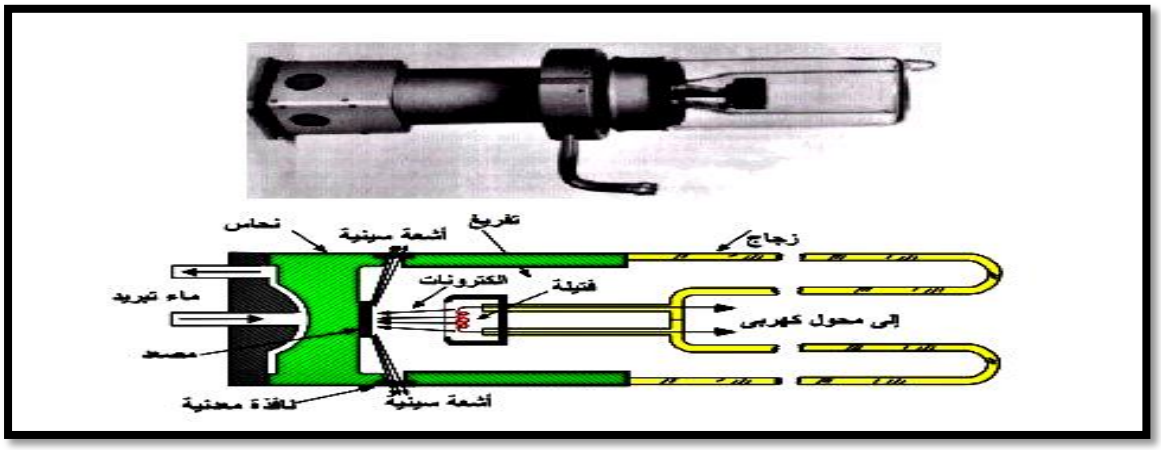
- الأشعة السينية تسير بخط مستقيم وبسرعة مساوية لسرعة الضوء.
- لا تتأثر بوجود حقل مغناطيسي او حقل كهربائي وهذا ما يدل على أنها لا تحمل أي شحنة كهربائية.
- يتغير طول موجة الأشعة السينية، بحسب طبيعة (انظرو للصفحة 47) معدن المهبط، بين جزء من العشرة من الأنغستروم وبين المئة الأنغستروم Å 100>λ>1Å .0.
- تؤثرالأشعة السينية على الأفلام التصويرو تسبب في اسوداد مستحلبات التصوير الضوئي.
- تسبب الأشعة السينية فلورة بعض الأجسام،ويعتمد على هذه الظاهرة في شاشات التنظير والشاشات الداعمة التي تكون على تماس مع الأفلام التصوير الشعاعي .
- الأشعة السينية تحدث تغيرات بيولوجية في جسم الإنسان .
- الأشعة السينية لها القدرة على التأيين و تؤدي الى تأيين الغازات التي تعبرها .

II-3-ألية توليد الأشعة السينية

II-3-1-إنتاج من أنبوبة كوليدج

في عام 1913 م صنع العالم وليام كوليدج أنبوبة مفرغة من الهواء تقوم بإنتاج الأشعة السينية وهي تحتوي على إلكترودين و هما المصعد و المهبط و قد سميت هذه الأنبوبة باسمه "أنبوبة كوليدج ".

حيث تتولد الأشعة السينية عند تسخين المهبط (وهو عبارة عن سلك من التنغستان مسخن بفعل الجول الحراري) بواسطة فتيلة تنبعث منها إلكترونات يتم تعجيلها نحو المصعد (وهوالهدف المعدني الذي يحمل داخل الأنبوب العادي على توتر موجب مقداره من الرتبة 10إلي 50kv) بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد والمهبط، تصطدم الإلكترونات المعجلة بالمصعد وتتولد أشعة السينية التي تنبعث من فتحة و هي عبارة عن غشاء رقيق مصنوع من المعدن البرليوم[4].

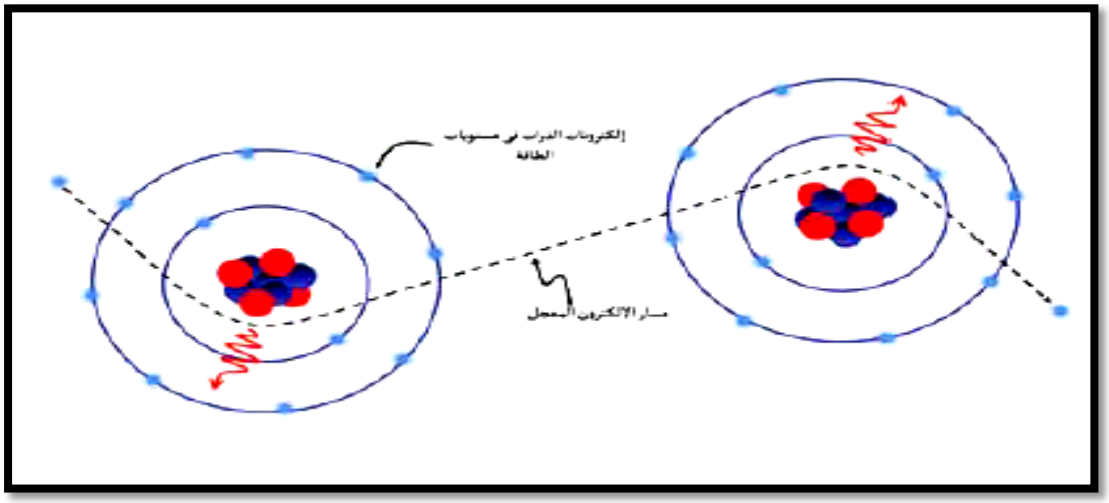


الشكل (II-3):أنبوبة توليدالأشعة السينية [4].

II-3-2-إنتاج الأشعة من المادة

II-3-2-1-الأشعة السينية الإنكباحية (الطيف المستمرة)

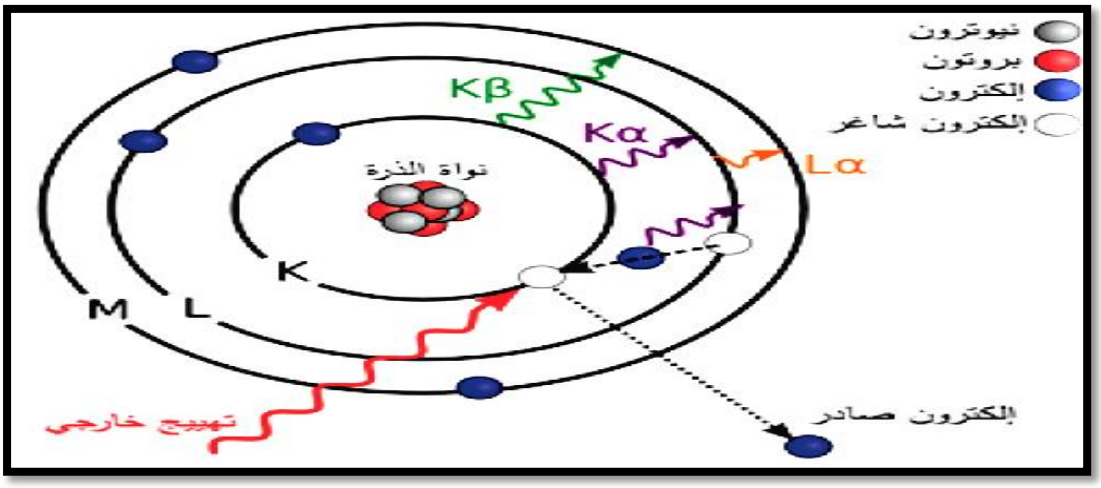
تنتج عن تفاعل بين الإلكترونات المسرعة ونواة المادة الهدف، وخلال هذا التفاعل يتم كبح الإلكترونات نتيجة وجود الحقل الكهرومغناطيسي للنواة فتفقد جزءا من طاقتها على شكل فوتونات تشكل في النهاية طيفا مستمرا ذو مجال طاقي يبدأ من الصفر حتى قيمة تعادل طاقة الإلكترونات المسرعة[7].



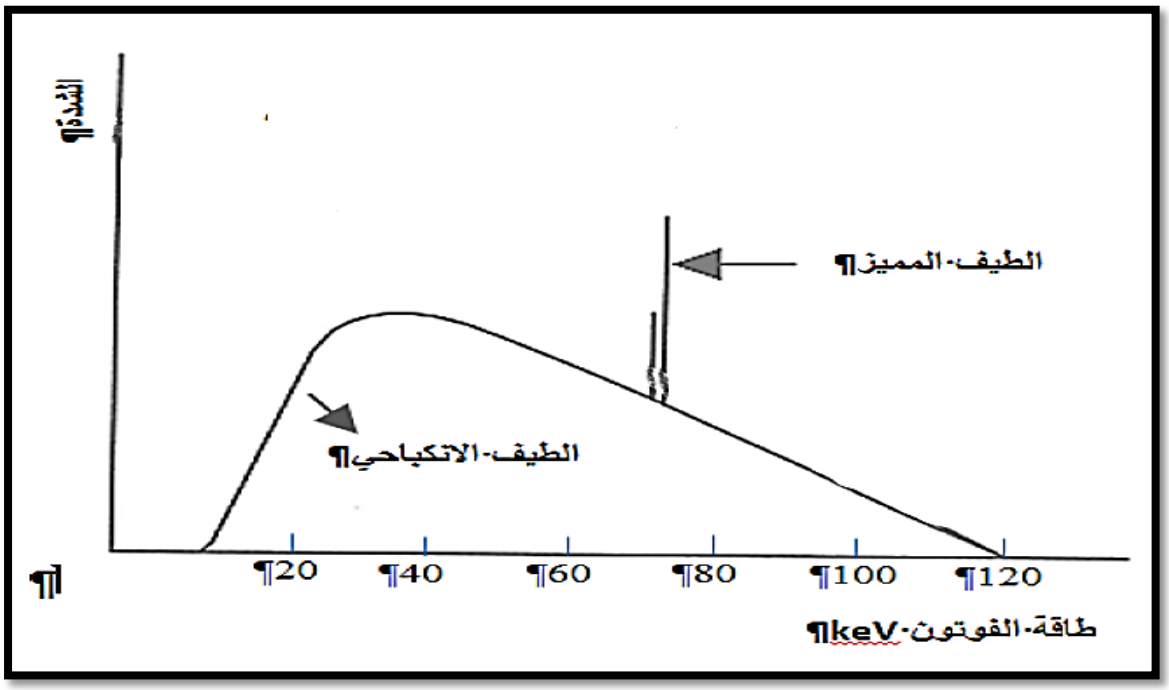
الشكل (II-4):رسم توضيحي للطيف المستمر [1].

II-3-2-2-الأشعةالسينية المميزة (الطيف المميز)

تنتج من التفاعل بين الإلكترونات المسرعة والإلكترونات المدارية لذرات المادة الهدف حيث يقوم الإلكترون المسرع بتأين الذرة، وذلك بإعطاء أحد الإلكترونات الذرية الطاقة الكافية لمغادرة الذرة، يتشكل فراغ في الطبقة التي يتم نزع الإلكترون منها، وتقوم الإلكترونات من الطبقات الأعلى بملء هذا الفراغ مصدرة الخطوط الطيفية المميزة على شكل سلاسل تدعى K، L،M،و يسمى أيضا الفوتون المنبثق بالإلكترون أوجر [7].



الشكل (II-5) : رسم توضيحي للطيف المميز[23].



الشكل (II-6) :الطيف الكامل لأشعة السينية [7].

الجدول(II-1):الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعا من مجال علم البلورات[5].

المصعد (الهدف)		Z	الطول الموجي Å			الجهد المشرفي V
			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-4-علم البلورات والأشعة السينية

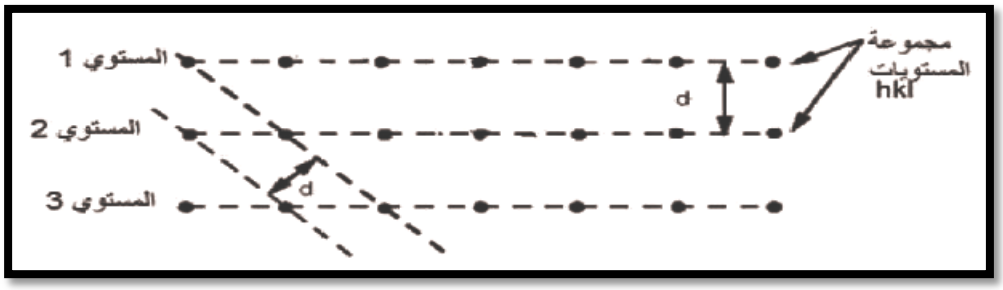
إن الغاية من إستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction technique) هو دراسة البنية الدقيقة (fine structure) للمادة و المعرفة بالتركيب البلوري (crystallogrphic structure) لها.

II-4-1-البلورة:تعرف على أنها جسم صلب تحتوي على عدد من الذرات او الجزيئات وله شكل هندسي معين ويتكون من وحدات غاية في الصغر تتكرر بانتظام في الأبعاد الثلاثة .

II-4-2-علم البلورات: هو علم الذي يدرس التركيب البلوري للبلورة،احدى التقنيات المستخدمة على نطاق واسع في علم البلورات هي حيود الأشعة السينية ، كما تم تخزين أعداد كبيرة من الهياكل البلورية المعروفة في قواعد البيانات .

II-4-3-الشبكة البلورية: هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة البنائية الأساسية للمادة البلورية، و هذا التمثيل يكون بعدد لا النهائي من النقاط الهندسية المرتبة ترتيبا شبكيا متوازيا و يتميز بالتماثل و التكرار المنتظم (الصفة الدورية) في الفراغ [10].

II-4-4-المستويات الشبكية:ان الذرات تنتظم في البلورة على ثلاثة إتجاهات، و يطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية (Crystal Lattice)،يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات او الجزئيات اوالأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية و متباعدة بمسافة متساوية و تسمى بالمستويات الشبكية[8].



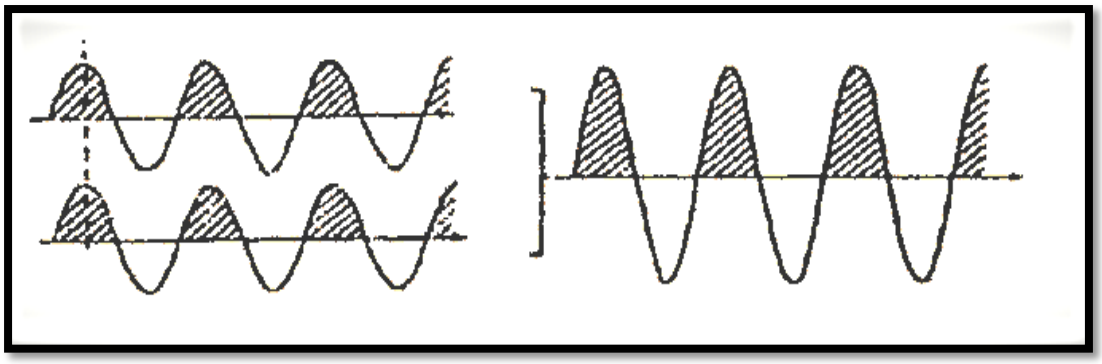
الشكل(II-7):رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [8].

II-4-5-تعريف المسحوق:

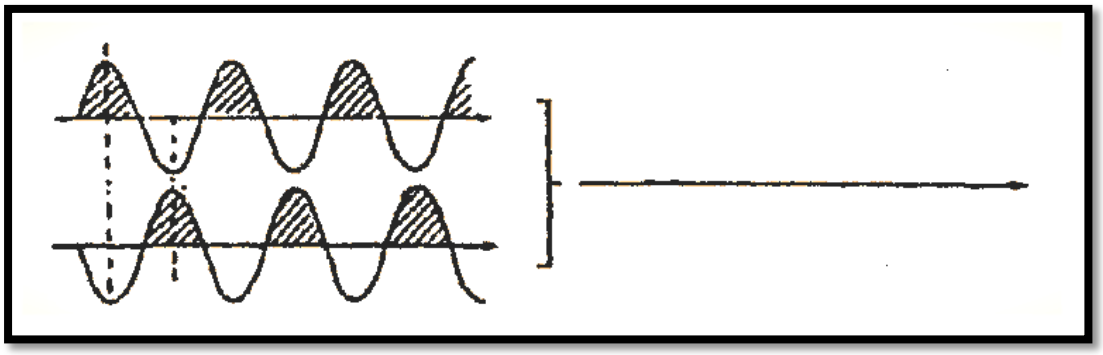
يعرف في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر و نتحصل عليها عن طريق الطحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن وتكون موزعة بشكل عشوائي.

II-4-6-مفهوم الإنعراج:

ان الانعراج اوالحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها وأبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج،فقد اقترح لاوي 1912محزوز حيود ثلاثيا الأبعاد يعمل بالأشعة السينية إذ أن حيود الأشعة عند مرورها عبر البلورة يقدم لنا مقياسا ممتازا عند مدى اقتراب المادة من الحالة البلورية المثالية واقترابها من الحالة الزجاجية لأن أطوالها الموجية يمكن مقارنتها بالمسافات الفاصلة بين الذرات وأن مجموعة الأشعة السينية المتحدة تزودنا بمعلومات كافية عن انتظام ترتيب الذرات [4]، تحدث ظاهرة الحيود نتيجة اختلاف في الطور بين موجتين او أكثر،فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور اوكان الفرق في الطور يساوي طول الموجي واحد او مضاعف له فإن التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة الشكل(II-8) وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة الشكل (II-9)[5].



الشكل (II-8):يمثل اتحاد الطور (تداخل بناء)[5].

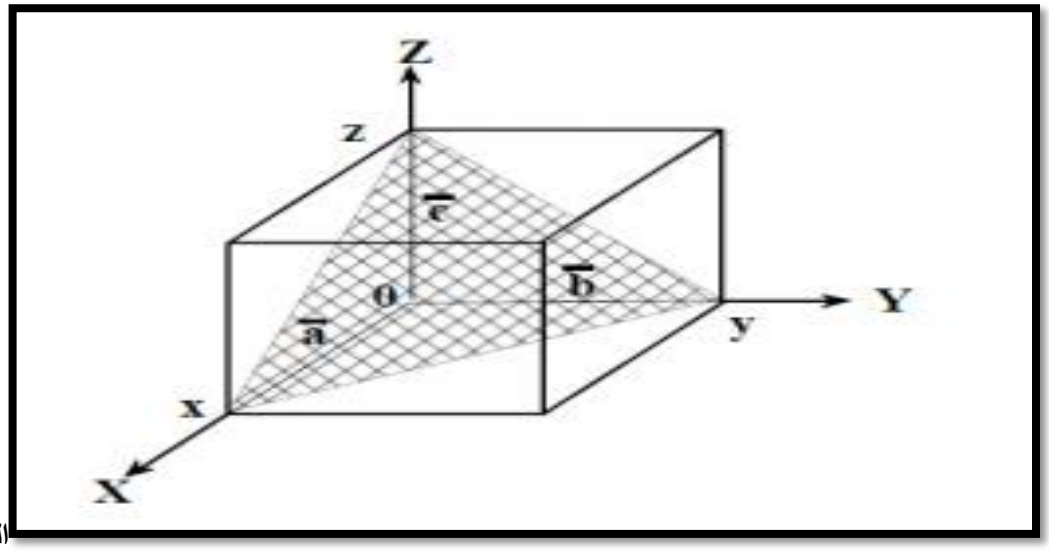


الشكل (II-9):يمثل عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام) [5].

II-4-7-قرائن ميلر

تختلف الظواهر في دراسة المواد البلورية تبعا لاختلاف الاتجاهات او المستويات البلورية وذلك نظرا لعدم تجانس خواص البلورة في الأبعاد الثلاثة لذلك، فإنه من المهم عند وصف ظاهرة أن نحدد الاتجاهات اوالمستويات البلورية التي تقاس فيها الظاهرة، وقد أمكن وصف المستويات البلورية والاتجاهات بأدلة عددية تسمى أدلة ميلر (نسبة العالم الإنجليزي ميلر) ويشار إلى هذه الأد لة أحياناً بالمعاملات اوالقرائن [9].

تحدد المستويات البلورية بإحداثيات ميلر طبقا للخطوات التالية[10].



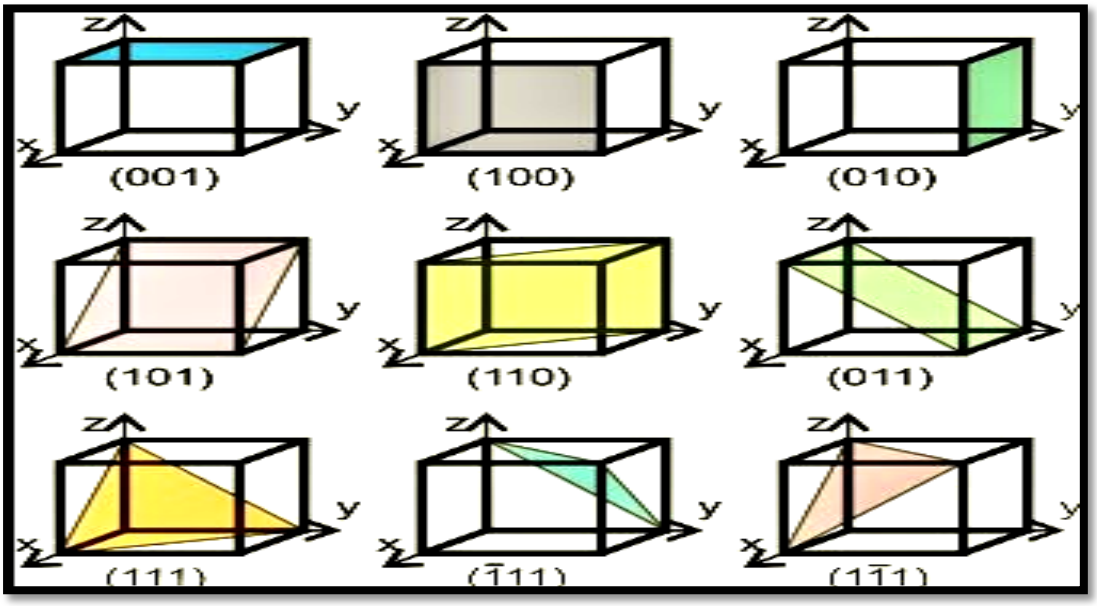
الشكل (II-10):نموذج كيفية حساب قرائن ميلر[10].

1- نختار نقطة أصل و ثلاث محاور كمرجع .

2- نقيس المسافة بين نقطة الأصل و تقاطع المستوي و نقطة تقاطع المستوي مع المحاور و لتكن Aعلى المحور X و لتكن Bعلى المحور Y و C على المحور Z.

من محتمل Aو Bو Cأعداد صحيحة سالبة او موجبةاو كسرية .

3- نأخذ مقلوب قيم هذه الاعداد و نضرب كلمقلوب بأصغر قاسم مشترك بحيث يحول جميع المقلوب إلي اعداد صحيحة فيكون الناتج حينئذ هو معاملات ميلر لذلك المستوي .
نضع المعاملات بين قوسين صغيرين من دون فاصلة او اشارة بين هذه الاعداد و يرمز لها hkl، (hkl).

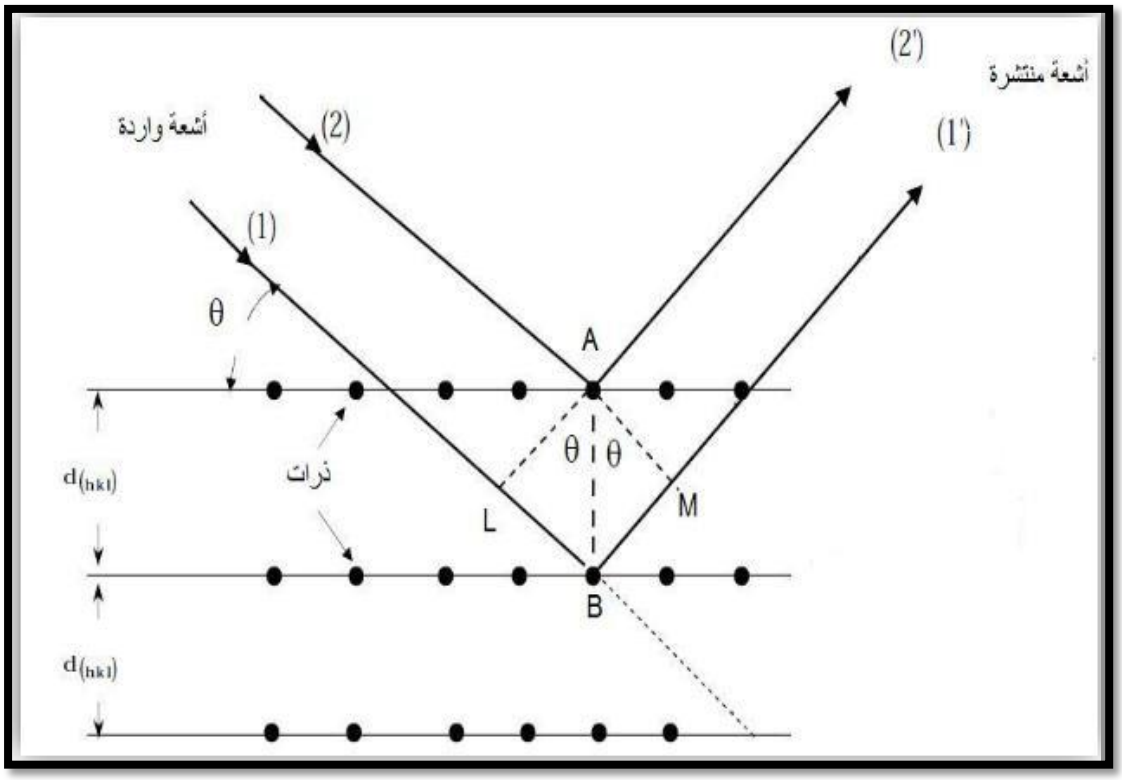


الشكل (II-11):بعض الامثلة عن قرائن ميلر [11].

II-4-8-قانون براغ

لقد تمكن وليم لورانس براج من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة ، وذلك من وضع الشروط الهندسية لانعراج حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، و قد نص القانون على ان "موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاسا منتظما و يحدث الانعراج من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلا بناء"[12].

أي ان شدة الأشعة المنعكسة تكون في اتجاه معين على المستويات المتوازية غير معدومة اذا كانت امواجها متفقة الطور، أي كانت فروق المسير بينها مساوية عددا صحيحا من طولها الموجي،و يمكن استنتاج قانون براغ بسهولة[13].



الشكل (12-II) :شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ[14].

فرق المسير (δ) بين الشعاعين 1 و 2 بعد انعكاسهما عن المستويين المتوازيين المسافة الفاصلة بينهما هي d يتم تعيينه من العلاقة :[16].

$$\delta = n\lambda$$

و من الشكل (12-II) :

$$\delta = LB+BM$$

و لدينا أيضا من الشكل(12-II):

$$Sin\theta = LB/d_{hkl}$$

كما أن :

$$LB=BM$$

و هذا يعني

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

حيث :

Θ:زاوية السقوط الأشعة و تسمى زاوية براغ.

n:عدد صحيح يمثل الرتبة الانعكاس.

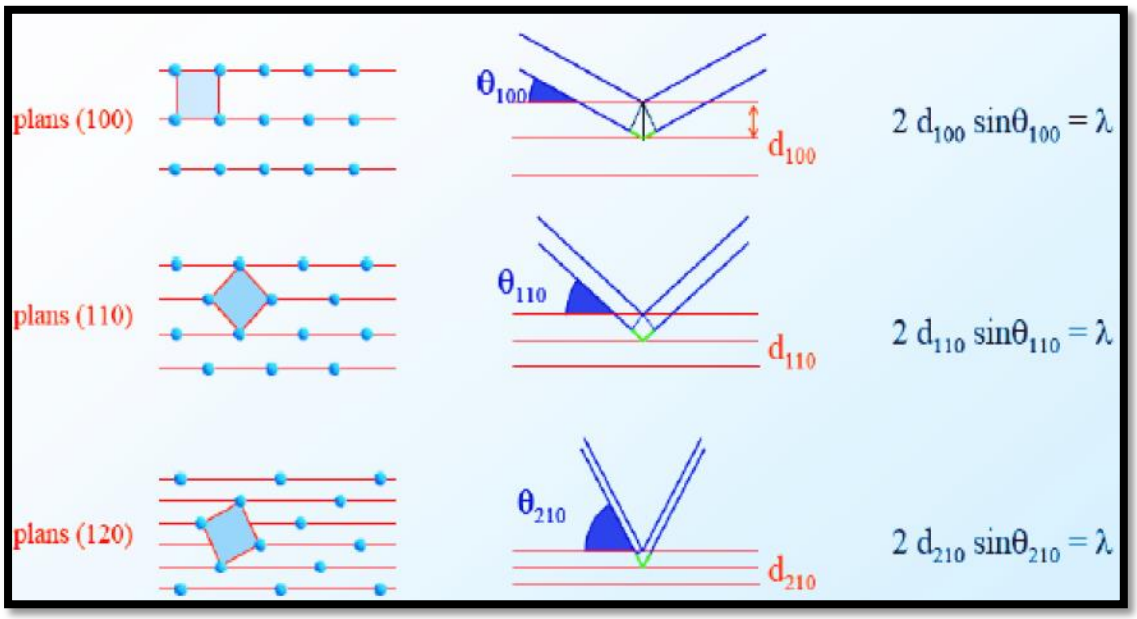
λ:طول الموجة.

وشرط التداخل البناء هو:

$$d \sin \theta = n\lambda$$

الشرط الأساسي لحدوث انعكاسات براغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ و هذه هي النتيجة المهمة لقانون براغ و أيضا يفسر عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري.

كما نستطيع أيضا من قانون براغ استخراج المسافة الشبكية d_{hkl}لكل مستوي وبالتالي يمكن حساب مختلف ثوابت الشبكة (a.b.c)،و تختلف المسافة البينية الفاصلة بين مستويين متتالين في مجموعة مستويات متوازية من مجموعة إلي أخرى ،بحيث أنه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكيةd_{hkl} كما هو موضح في الشكل (II-13)[16].



الشكل (II-13) :رسم يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة و المسافات الشبكية d_{hkl}المحسوبة[16].

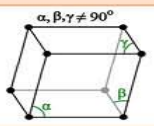
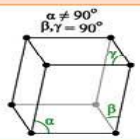
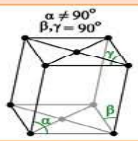
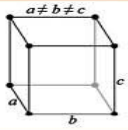
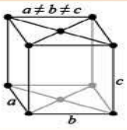
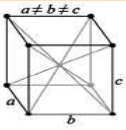
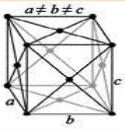
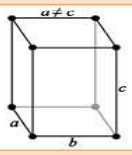
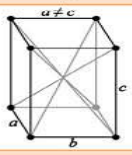
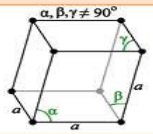
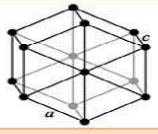
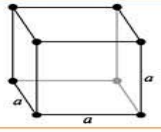
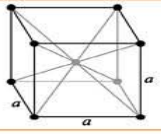
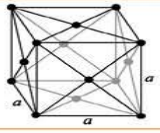
II-4-9- النظم البلورية و شبكات برافية[17]

النظام البلوري في علم البلورات نظام يسهم في تصنيف البلورات بحسب تناظرها الهندسي في فضاء ثلاثي الأبعاد، يوجد سبعة نظم بلورية تتبعها البلورات عند التبلور:

- نظام بلوري مكعبي cubic.
- نظام بلوري رباعي tetragonal.
- نظام بلوري سداسي hexagonal.
- نظام بلوري ثلاثي معيني rhombohedral.
- نظام بلوري معيني قائم orthorhombic.
- نظام بلوري أحادي الميلmonoclinic.
- نظام بلوري ثلاثي الميلtriclinic.

وتسمى الشبكة المثالية مع تناظراتها التي هي مجموعة لا نهائية من النقاط المنتظمة في الفراغ شبكات تبلور برافيه Bravais lattice، ويبين الجدول ((2-II) شبكات برافيه الأربع عشرة، القائمة على النظم المختلفة السبعة[18].

الجدول (2-II) :يمثل شبكات برافية الأربع عشرة القائمة على النظم المختلفة السبعة [18].

الأنظمة الشبكية السبعة	الشبكات			
ثلاثية الميل	أولية P			
				
أحادية الميل	أولية P	مركزية القاعدة C		
				
معينية قائمة	أولية P	مركزية القاعدة C	مركزية الجسم I	مركزية الوجوه F
				
رباعية	أولية P	مركزية الجسم I		
				
ثلاثية معينية	أولية P			
				
سداسية	أولية P			
				
مكعبة	أولية P(psc)	مركزية الجسم I (bcc)	مركزية الوجوه F (fcc)	
				

II-5-الطرق التجريبية لدراسة حيود الأشعة السينية

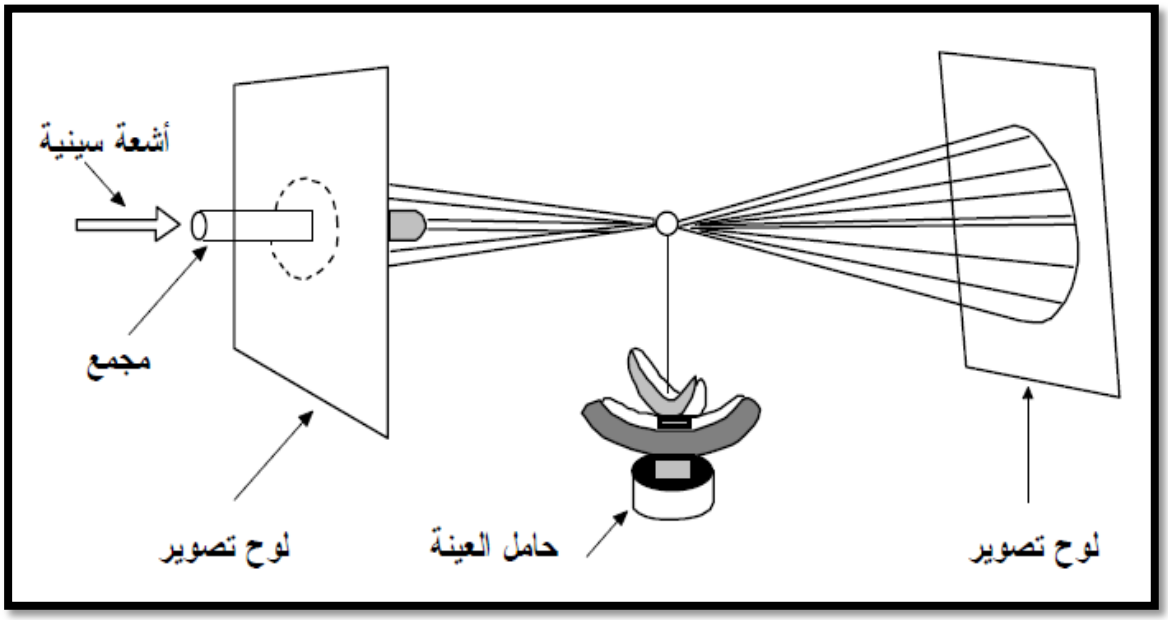
توجد طرق كثيرة لتسجيل شكل الحيود تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة ان كانت بلورة أحادية او مادة على الشكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة ان كانت أشعة ذات طيف مستمر او اشعة وحيدة الموجة.

II-5-1-الإنعراج من البلورات الأحادية

حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو الطريقة العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري و الجزيئي و هي تشمل عددا من الطرق نذكر منها :

II-5-1-1-طريقة لاوى

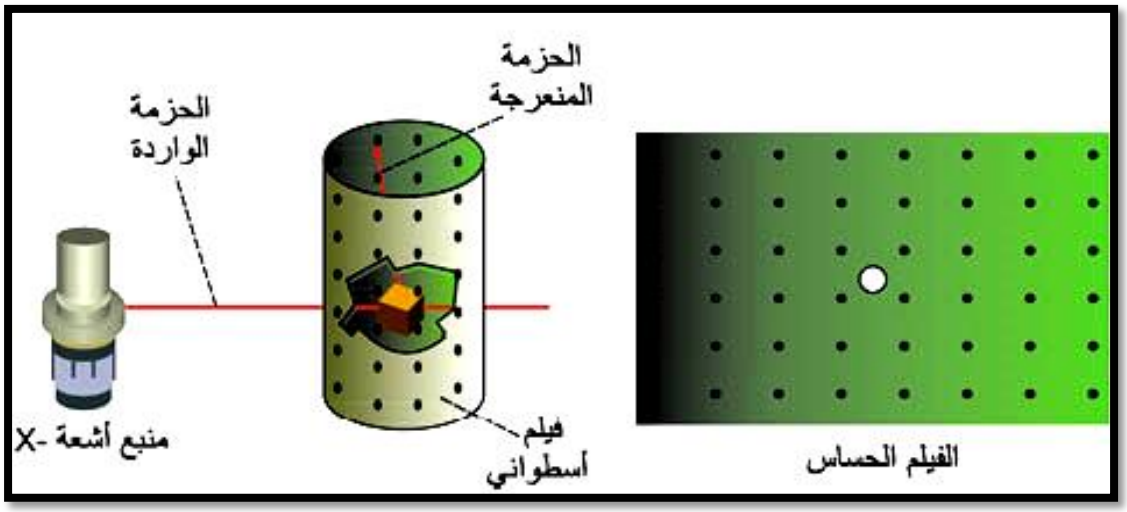
تستخدم طريقة لاوى في تحديد تناظر واتجاه البلورات الأحادية معروفة التركيب بتحليل نموذج حيود الأشعة السينية الناتج ، تبني فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط الأشعة السينية و تغير الطول الموجي λ لتحقيق قانون براغ المعروف و تستخدم في هذه الطريقة بلورات أحادية ثابتة و ذلك باستخدام منبع الأشعة السينية يعطي طيفا مستمرا من الموجات حيث تسقط حزمة الأشعة على مجموعة من الثقوب تقع على خط مستقيم تعرف بالمجمع ، يوضع الفيلم مستويا داخل حامل الاستقبال الأشعة الحائدة و يمكن للحامل أن يقع خلف البلورة اوأمامها أي أن القياس يكون بإستقبال الأشعة الحائدة بالنفاذ او بالإنعكاس، تسقط الأشعة الحائدة على الفيلم على شكل طائفة من النقط يعتمد تموضعها على موضع بلورة بالنسبة للشعاع الساقط [4]. .



الشكل (II-14) :التركيب التجريبي لحيود الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوى[4].

II-5-1-2-طريقة البلورة دوارة

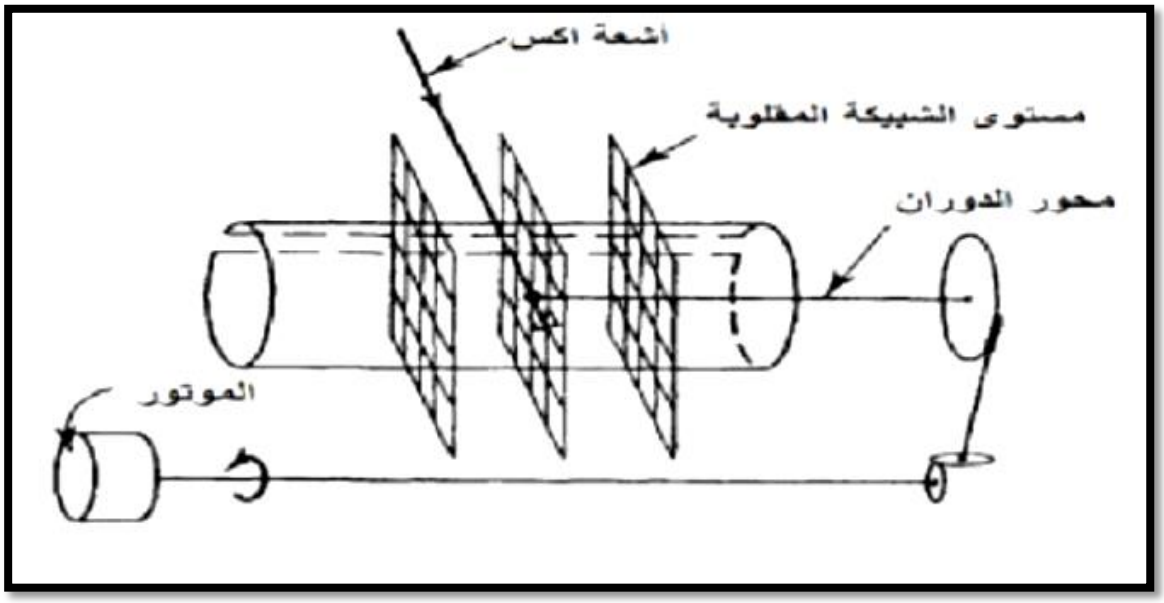
توضع بلورة أحادية في مركز حجرة أسطوانية الشكل يمكنها الدوران حول محورها، تسقط على هذه البلورة حزمة أشعة السينية وحيدة اللون في الفيلم الحساس الموضوع على السطح الداخلي للغرفة الأسطوانية، بحساب بسيط يمكن قياس زاوية براغ والمسافة الشبكية لعائلة المستويات البلورية المنعرجة عنها هذه الحزمة[17].



الشكل (II-15):رسم توضيحي لطريقة البلورة الدوارة[17].

II-5-1-3-طريقة الأفلام المتحركة

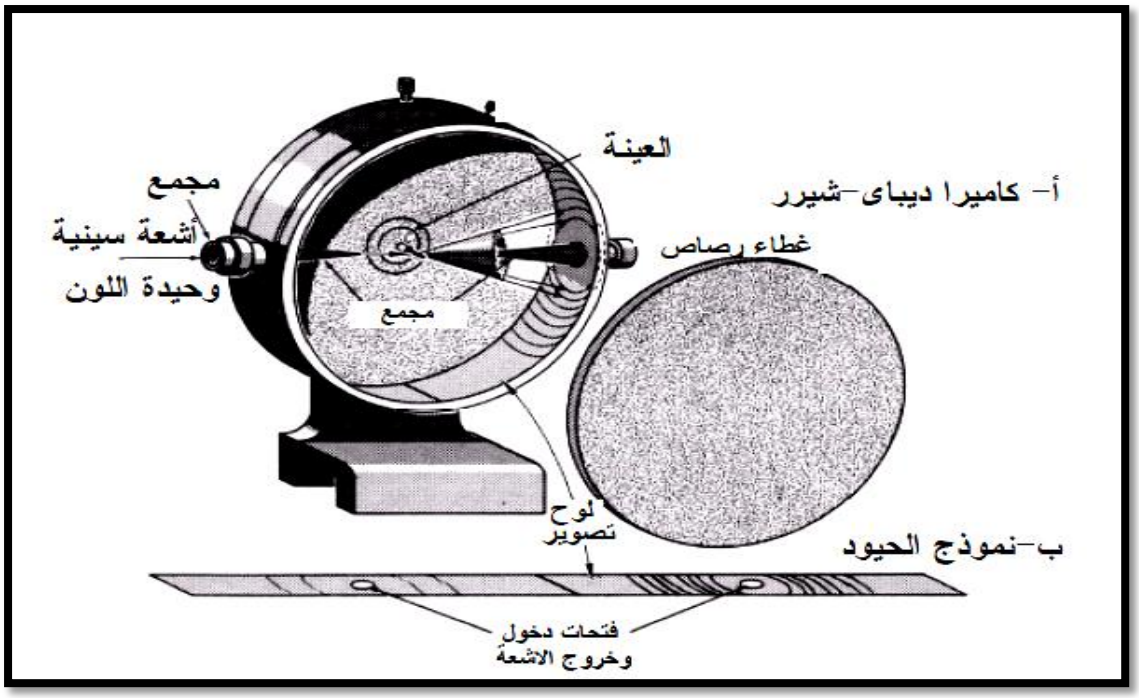
طريقة الفيلم المتحرك تعود إلي فيرنر هايزنبيرغ Werner Heisenberg وهي تختلف عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الإنعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط ،حيث تستخدم حواجز أسطوانة توضع بحيث تحجز كل الإنعكاسات الصادرة من البلورة التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي تكون خطا واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل إسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحورالبلورة ، يتم تجميع الانعكاسات على الفيلم أثناء دوران البلورة بزاوية 180 درجة و تحريك حامل الفيلم بحيث حركة البلورة و الفيلم المتقاربة ومتزامنة،و على هذا فإن جميع الإنعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنشر على سطح فيلم كله [5].



الشكل (II-16) :تركيب تجريبي يوضح كاميرا فايزنبرغ [5].

II-2-5-الإنعراج على مساحيق (متعددة بلورات)

تسمى هذه الطريقة أيضا بطريقة ديباى-شيرر(Scherrer-Deby) وهما اول من صنعا آلة تصوير للحيود وتحمل نفس الاسم، يعتمد أسلوب العمل في هذه الطريقة على إستخدام ضوء أحادى اللون (الطول الموجي ثابت) و زاوية سقوط متغيرة يتم طحن العينة لتتحول إلى مسحوق ناعم (بلورات صغيرة) وتعبأ في كبسولة رفيعة (أنبوبة شعرية من مادة ليس لها تأثير على الحيود ولا يتجاوز قطرها1mm)، توضع الكبسولة رأسيا في مركز كاميرا ديباى-شيرر التي تحتوي على لوح تصوير بداخلها ويتم تعريض البلورة لأشعة سينية أحادية اللون، و بما أن المسحوق يحتوى على بلورات صغيرة موجهه عشوائيا فستكون كل مستويات الحيود متاحة وستتكون عدد كبير من الأشكال المخروطية من الأشعة المشتتة يكون لكل منها نصف زاوية المخروط 2ɵ،او ضعف زاوية براغ لحيود الأشعة على مستويات بلورية معينة، يظهر لوح التصوير كشريط على شكل حلقات متحدة المركز كل منها هو مسافة شبكية يمكن حسابها كمايلي :إذا كان نصف قطر لوح تصوير هو Rو المسافة بين خطين متماثلين 2S فإن الزاوية الانعراج تحسب بالعلاقة2ɵ=S/R[4].



الشكل(II-17) :يمثل كاميرا ديباي شيرر[4].

II-6-كاشفات الأشعة السينية

هناك عدة أنظمة للكشف عن الأشعة السينية دورها في قياس حيود الأشعة السينية هو تعيين عدد الفوتونات الأشعة السينية المتشتتة بواسطة العينة.

II-6-1-الشاشة الفلورية

إن الأشعة السينية لا ترى بالعين المجردة ،لكن بفضل الظاهرة الفلورية أصبحت ترى بالعين و ذلك عند إسقاط الأشعة السينية على المادة مثل كبريتيد الزنك فإن الأخيرة تصدر ضوءا مرئيا و كلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من الشاشة رسبت عليها تلك المادة أكثر سطوعا ، ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزما لأشعة أثناء عملية ضبط الأجهزة[5].

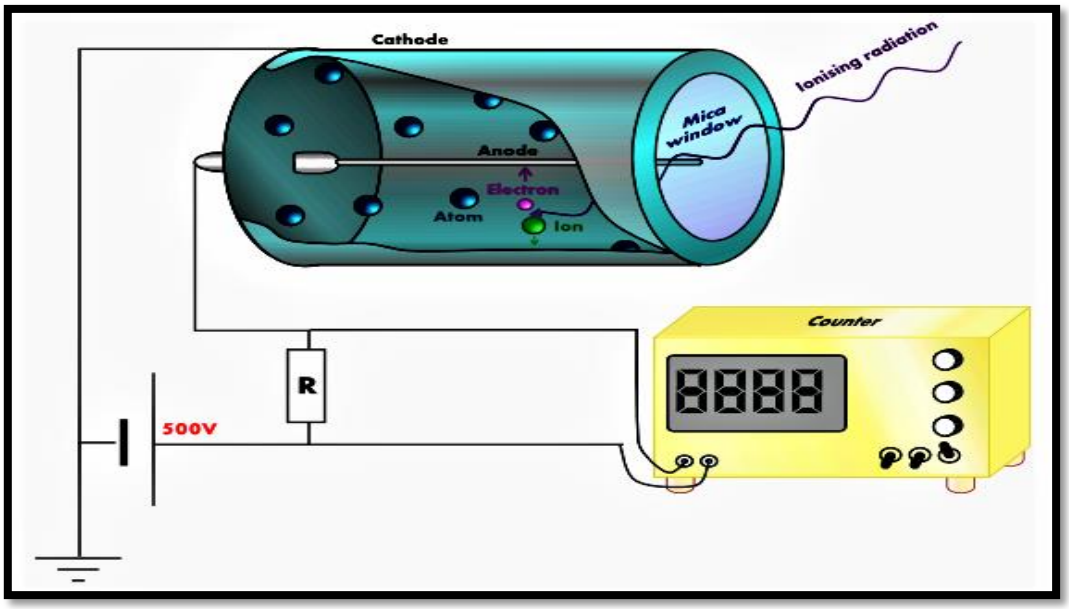
II-6-2-الأغشية فوتوغرافية (الأفلام الفوتوغرافية)

تستخدم الأغشية الفوتوغرافية كأداة لتحديد المواقع و شدة الخطوط في أنماط الحيود فالمستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة BrAg فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول الأيون الفضة Ag^+ إلي ذرة فضة متعادلة فتتكون صورة دائمة لنمط الحيود في المستحلب[3].

II-6-3-العدادات

II-6-3-1-عداد جايجر

يتكون عداد جايجر او كاشف الإشعاعات من أنبوب مملوء بغاز خامل يصبح موصلاً للكهرباء عندما يتأثر بجسيم عالي الطاقة، عندما يتعرض عداد جيجر للإشعاع المؤين، تخترق الجزيئات الأنبوب وتتصادم مع الغاز ، وتطلق المزيد من الإلكترونات ، تخرج الأيونات الموجبة من الأنبوب وتصبح الإلكترونات ذات الشحنة السالبة منجذبة إلى سلك متوسط الجهد العالي، عندما يصل عدد الإلكترونات التي تتراكم حول السلك فإنه يخلق تيارًا كهربائيًا ، و يؤدي هذا إلى الإغلاق المؤقت للمفتاح ويولد نبضة كهربائية مسجلة على العداد ، إما صوتيًا كنقرة تزداد شدتها مع زيادة الإشعاع المؤين، او بشكل مرئي مع حركة مؤشر الإبرة[19].



الشكل (II-18) :يمثل عداد جايجر ذو شكل اسطواني[18].

II-6-3-2-العداد التناسبي

عندما يفوق المجال الكهربائي قيمة معينة بسبب فرق الجهد العاليبين أقطاب غرفة التأين تكتسب الإلكترونات المتحركة طاقة كافية لتوليد أيونات ثانوية أثناء إصطدامها بذرات الغاز، وبالتالي تتضاعف الأيونات الاولية الناتجة إثر تفاعل الإشعاع مع الغاز داخل الغرفة ويعرف هذا بالتضاعف الغازي[19].

II-6-3-3-الفرق بين العداد جايجروالعدادالتناسبي:

هناك اختلاف بين عداد جايجر والعداد التناسبيفعداد جايجر يعمل عند جهد التشبع، وهذا يعني أن قوة جذب المصعد للإلكترونات المتولدة عن التأين تكون كبيرة جدا بحيث تنتج نبضة كهربائية دائما كبيرة متساوية لا تعتمد على طاقة الشعاع الساقط المتسبب في تأين الغاز،أما في حالة العداد التناسبي فهو يعمل بجهد كهربائي أقل ، وتكون النبضةالناتجة من قوة جذب المصعد لإلكترونات متناسبة مع طاقة الشعاع الساقط ،أي أن عداد جايجر يستطيع اكتشاف سقوط شعاع مؤين في الأنبوب، أما العداد التناسبي فيستطيع بالإضافة إلى ذلك معرفة طاقة الشعاع الساقط[20].

II-6-3-4-عدادات الوميض:

في هذا العداد تتحول طاقة فوتون إلي طاقة الكهربائية من خلال عمليتين :

العملية الاولي (العملية الفوسفورية):

في هذه العملية يتم تحول فوتون الأشعة السينية إلي فوتون مرئي و ذلك حين يخترق بلورة من مادة أيوديد الصوديوم NaI المطعمة بعنصر الثاليوم و عندئذ تصدر من البلورة ومض ضوئية ذات طول موجي قدره 4100Å .

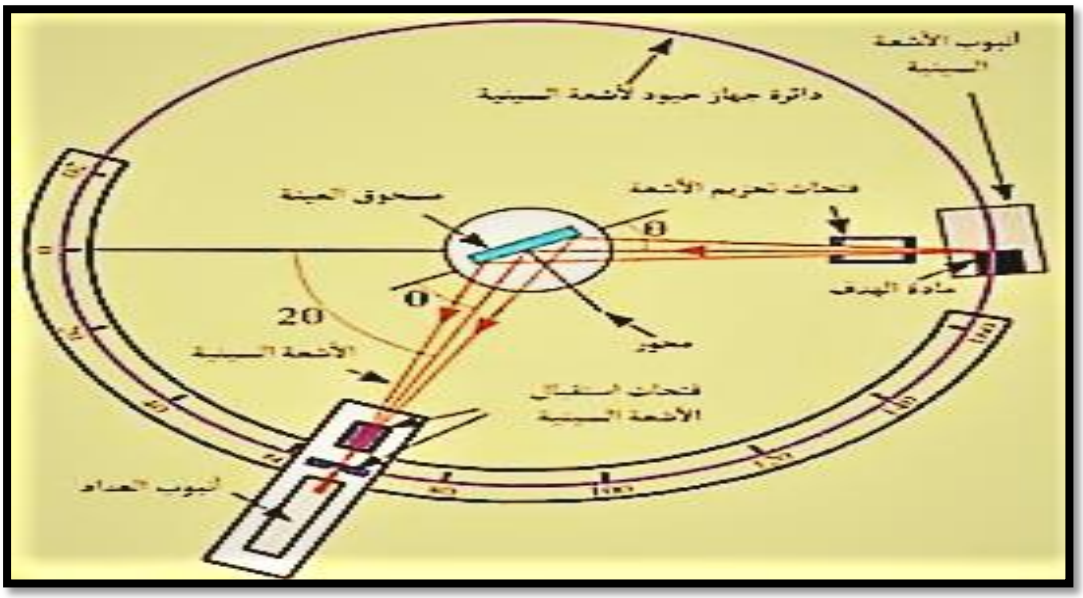
العملية الثانية:

و في هذه العملية يتم تحول الفوتون المرئي إلي طاقة كهربائية بواسطة ما يسمى بالمضاعفة الضوئي الذي يضخم الإشارة كهربائية [21].

II-7-الجهاز الألي لحيودالأشعة السينية.

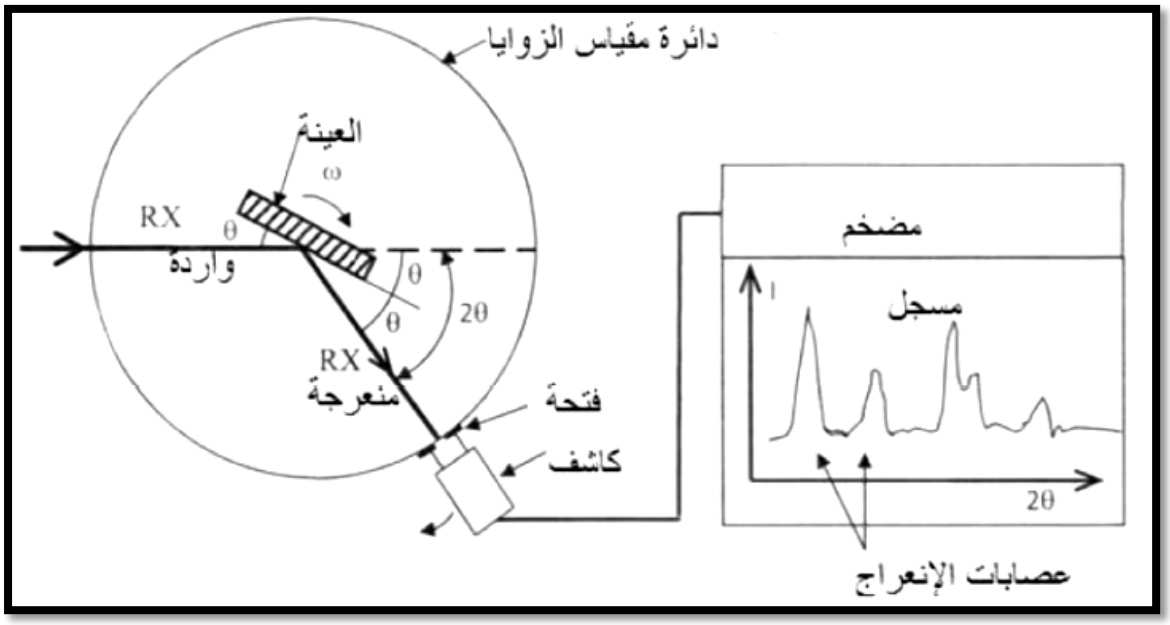
يوجد تصميمات هندسية عدة لجهاز حيود الأشعة السينية طبقا للشركات المنتجة ، و الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة و لكن أيا منها لا بد ان يشمل ثلاثة عناصر أساسية هي :

- مصدر الأشعة السينية (بندقية الإلكترونات).
- الكاشف (العداد) .
- حامل العينة المطلوب فحصها[1].



الشكل (II-19):جهاز الانعراج الإلي[1]

و يشمل هذا الجهاز أيضا مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة x الواردة من المهبط عن الطريق العينة ،يقوم الكاشف بقياس الشدة الإشعاع x بدلالة الزاوية 2ɵ المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات انعراج تدعى (diffractogrmme)، و التي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة 2ɵ، و بمساعدة الجدول الموجود في بنك المعطيات (بطاقات A.S.T.Mالجمعية الأمريكية لإختيار المواد)، يمكننا الوصول إلي تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [8].



الشكل (II-20) : يمثل جهاز الإنعراج مع مقياس الزاوية[8].

II-8- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

اكتشفها عالم الفلك البريطاني ويليام هرشل عام 1800، عندما قام بتجربة قياس اختلاف الحرارة بين ألوان الطيف المرئي المختلفة، فلاحظ ازدياد درجة الحرارة بعد اللون الأحمر من الطيفالمرئي فتم تسميتها "الأشعة تحت الحمراء"، و توالت بعدها الاكتشافات و الدراسات حولها، و تستخدم إلي اليوم في شتى المجالات الصناعية و الطبية و التقنية [22].

الأشعة تحت الحمراء هي الأشعة حرارية و تنبعث من كافة الأشياء من حولنا اومن الاحتكاك أو تسخين أي جسم، و هي الأشعة التي تصلنا من الشمس، لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمرلإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد ،إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات إمتطاط و إثناء في الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط إن يؤدي الإمتصاص إلي تغير في العزم القطبي ،وهذه الاهتزازاتمكممه و حدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف ، و يمكن تصنيف مجال الأشعة تحت الحمراء بحسب الطول الموجيإلي ثلاث مناطق و هي:

-الأشعة تحت الحمراء القريبة cm^{-1} 14000-4000.

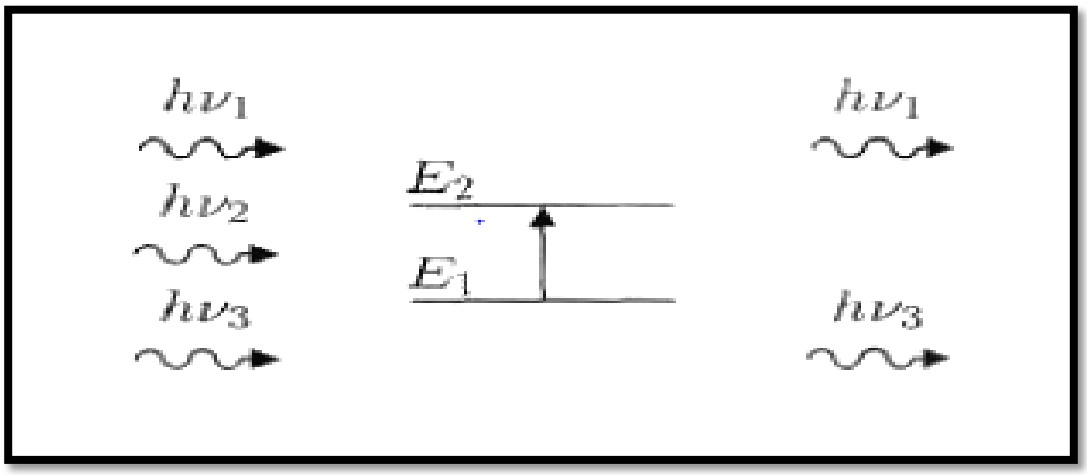
-الأشعة تحت الحمراء المتوسطةcm^{-1}4000-650.

-الأشعة تحت الحمراء البعيدةcm^{-1}650-20.

إن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسط حيث ان هذه المنطقة تحدث فيها اغلب الاهتزازات الجزيئية، و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [8].

II-8--1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها، و لكن بسعات ضعيفة جدا،إذا كان تواترالفوتون يوافق تواتر اهتزازالأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين و يهتز عندئذ بسعة كبيرة، بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضروريةللجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلي حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية وتحول طاقته إلي طاقة اهتزاز،و الشكل (II-21) يمثل مخطط لهذه الظاهرة .

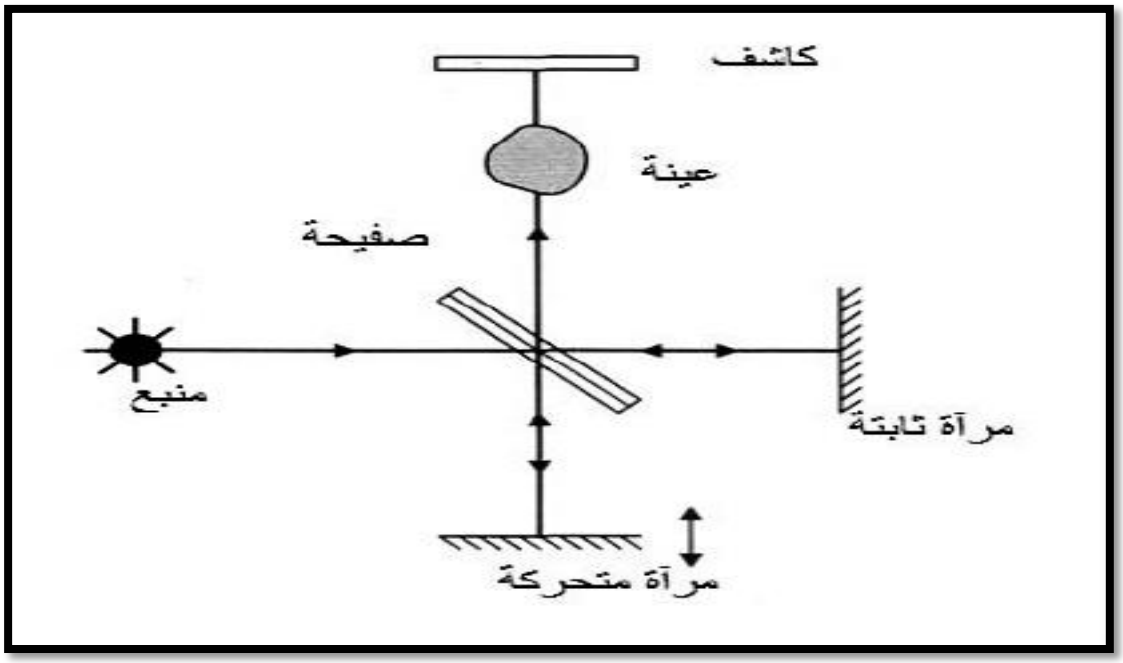


الشكل(II-21) :امتصاصالأشعة تحت الحمراء[14].

الفوتون الممتص تكون طاقته مساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1)، و بالتاليالفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث،يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلي ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الأحمر للجزيء يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات ، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء[14].

II-8-2-جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة،مخطط مبدأ عمله موضح في الشكل (II-22).



الشكل (II-22):مخطط المطيافية الأشعة تحت الحمراء**[8].**

مصدر الضوء متعدد الألوان ، تقسم الحزمة الضوئية إلي نصفين توجه كل حزمة باستخدام مرايا إلي العينة يمكن لواحدة من بين المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى، أي إشارة تمثل أهداب التداخل المتحصل عليها انطلاقا من وجود فرق مسير الحزمة الضوئية في مركز المنحنى يوجد الكاشف (عادة يكون حراريا)يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة مأخوذة عن العينات،نقوم بجعل هذه الإشارة رقمية ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [8].

خلاصة:

من أبرز الطرق التجريبية و أكثرها شيوعا في تحديد البنى البلورية هي تقنية انعراج الأشعة السينية فهي تحدد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعية البلورة الأحادية و المساحيق، و قد كان "هذا الفصل عبارة عن معرفة هذه الطريقة من تاريخها و طبيعتها و خصائصها و طرق إنتاجها و أنواع أطيافها وصولا إلي انعراجها على البلورات و المساحيق التي تعتمد على قانون مهم قانون براغ ، و أيضا تم التطرق إلي تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل معرفة الروابط الكيمائية الموجودة في المركب المدروس، بعد التعرف عليها و ذلك بمعرفة جهازها و مبدأ عملها" .

سنقوم في الفصل الموالي بإستخدام برنامج "Rex-Powder Diffraction" على مخططات الانعراج المتحصل عليها من عينات المركب المدروس محضرة بطريقة محلول الهلام لدراسة خواصه البلورية وتأثير التطعيم في هذه المركبات و الكشف ايضا على الروابط الكيميائية لهذا المركب من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

قائمةالمراجع

[1]ص.متوالي،"الأشعة السينية الفوائد و المخاطر" ، الرياض(2015).

[2]https://www.almrsal.com/post/331086 09-06-2021.

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

[4]م.يسري، "حيود الأشعة السينية في البلورات-الباب الخامس-"، جامعة (2015).
[5]ع .نعيمة،م .سليمان،" علم البلورات والأشعة السينية"،دارالفكرالعربي،مصر(2005).

[6]I. Boudraa, "*Synthese et etude structurale par diffraction des rayon x* des phosphates mixtes des metaux a valences II, III et V ",mémoire magister en chimie, universitementouri Constantine, Algerie, (2010).

[7]م.برو،م.الزحيلي،م.الأحمد،"توصيف نوعيات الأشعة المستخدمة في الأشعة السينية التشخيصية"، دمشق(2013).
[8]س .بضياف،" تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة وحساب تركيز الكوارتز فيها بإستخدام التقنيات الطيفية" ،أطروحة دكتوراة ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2016).
[9]م.يسري، أ. الغامدي ، "فيزياء الحالة الصلبة و تطبيقاتها المرجع الشامل " ، مركز النشر العلمي ، جامعة الملك عبد العزيز.
[10]ح.علي جان ،"محاضرات فيزياء الحالة الصلبة " ،المرحلة الرابعة .
[11]https://www.youtube.com/watch?v=tJBJQy63abs 10-06-2021.
[12]ك.بن ساري ، ز.عزاوي "تأثير الخطأ التجريبي في حساب حجم الحبيبات بإستعمال الأشعة السينية " مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، الجزائر(2017).
[13]م.العيد مشري ،"دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة و على ناقليته الكهربائية باستخدام طرق الطيفية" أطروحة دكتوراه ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،الجزائر،(2017).
[14]م.نيد، "تحضير و دراسة الخواص البلورية لمادة فائقة الناقلية مطعمة بطريقة محلول-هلام" ،مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2019).
[15]ع.شاذلي،"فيزياء الجوامد -الجزء 2-"،الدار العربية لمنشر و التوزيع ،(2003)
[16]م.سليمان ،أ.باشا، ش.خيري ،"سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد "، دار الفكر العربي القاهرة ، مصر (2005).
[17]http://arab-ency.com.sy/tech/detail/16596610-06-2021.

[18] https://www.almrsal.com/post/908435 8-06-2021.

[19]غ.قسم الكريم محمد نور ، "مدى الجهد و المسافة التشغيلية بعداد جيجر "، بحث تكميلي لنيل الماجستير ، جامعة السودان (2015).

[20]https://onshr.nrme.net/detail1095957123.html 10-06-2021.

[21]م.خضير ،"دراسة القنوات المحتملة للنقل الايوني لأيونيوناتO^{-2}في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$"، مذكرة ماستر(2018).

[22]https://www.enabbaladi.net/archives/287813#ixzz6tXMJAIiR 10-06-2021.

[23]"الاشعة السينية the x-rays -البحث الخامس-"، جامعة الأندلس للعلوم الطبية.

.

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب

$(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$

III-1- مقدمة :

حصل العالم الالماني ماكس فون لاوي في عام 1912 م على جائزة نوبل في الفيزياء لانه اول من قال : ان البلورات تحيد اشعة اكس كما تحيد الضوء، وهي الظاهرة التي ادت الي علم دراسة البلورات باستخدام تلك الاشعة ، و منذ ذلك الحين استخدم الباحثون الحيود لدراسة التركيبات البلورية للجزيئات المعقدة ، ومع التطور التكنولوجي تم إكتشاف طرق تساعد على تحديد البنية البلورية نذكر منها تقنية إنعراج الأشعة السينية لأنها طريقة مرنة وغير متلفة للمادة بالإضافة إلى توفرها في المخبر[1].

ولقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطور أجهزة الانعراج الآلية وبرامج محاكاة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج Fullprof[2]، وبرنامج Rex powder diffraction [3] والذي سيتم استخدامه في هذا الفصل لدراسة البنية البلورية للمركب بالاعتماد على طريقة ريتفلد (Rietveld) لتحسين البيانات.

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تأثير التطعيم بواسطة العنصر Gd في موقع Ca على الخواص البلورية للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ حيث تم في هذا الفصل شرح الطريقة التجريبية لمحلول هلام ثم التعرف إلى خصائص الأدوات والمواد الكيميائية المستعملة في التجربة للمركب المدروس ثم التطرق إلى معرفة مراحل التجربة ثم إلى دراسة خصائص المركبات المتحصل عليها من خلال تحليلها بواسطة إنعراج الأشعة السينية X-ray، وتسجيل البيانات ومعالجتها بطريقة ريتفلد (Rietveld) ويتم أيضا التطرق إلى الأشعة تحت الحمراء لتحديد الروابط الكيميائية للمركب المدروس.

III-2- الطريقة التجريبية محلول هلام (SOL-GEL):

على الرغم من اكتشاف هذه الطريقة منذ حوالي 200 سنة، فقد أخذت موضعها في الصناعة منذ ستينيات القرن الماضي، وقد تزايد استخدامها في السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات لا تملكها طرق التحضير التقليدية وخصوصاً الحرارية منها، حيث تعد هذه الطريقة إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات الكيمياء الرطبة التي تستخدم المحاليل خلال التحضير، و تعتمد هذه الطريقة على إذابة المساحيق الأولية في الماء او محلول كيميائي اخر، نتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة مساحيق المركبات المستعملة يتشكل ما يعرف باسم(Gel) وهو اشبه بمائع تعلق به رواسب لحبيبات فائقة النعومة ، يوضع المحلول المتشكل على درجة الحرارة معينة حتى تبخر المذيب لتكوين هلام(Sol) ثم يجفف للحصول على مسحوق متجانس للعينة [4].

III-3-تحضير العينات :

III-3-1- خصائص المواد الكيميائية ومميزات الأدوات المستعملة في التجربة :

الأسيتون: (Acetone, 99.97%,Sigma-Aldrich) يعرف أيضا بالبروبانون أو كيتون ثنائي الميثيل أو 2- بروبانون أو بيتا كيتو بروبانون أما بالنسبة لصيغته الكيميائية فهي $COCH_3\ CH_3$، بحيث أن هذا الأخير هو عبارة عن مركب كيميائي عضوي ينتمي لعائلة الكيتونات ويعتبر أبسط ممثل لهذه العائلة. والأسيتون هو سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة انصهاره هي 90.4°C ، و درجة غليانه هي 56.53°C[5].

حمض السيتريك (Citric Acid): هو حمض عضوي ضعيف ذو الصيغة $C_6H_8O_7$ نقطة انصهاره 153°C و نقطة غليانه 175°C[5].

ثنائي امين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك(EDTA): وهو مركب كيميائي من فئة الأحماض الكربوكسيلية $C_{10}H_{16}N_2O_8$ نقطة الانصهار له [245°C-237°C] [6].

الماء المقطر: وهو الماء الذي يحتوي على جزئيات ماء فقط نتحصل عليه تجريبيا عن طريق عملية التقطيرذو الصيغة H_2O

غليكول الإثيلين (EthyleneGlycol) :هو مركب كيميائي ذو الصيغة الجزيئية $C_2H_4(OH)_2$ يحضر عن طريق تفاعل اكسيد الايثلين مع الماء ، كما في معادلة التالية [7]:

$$C_2H_4O+H_2O \longrightarrow HO\text{-}CH_2\ CH_2\text{-}OH \qquad (1\text{-III})$$

الفرن الكهربائي: تتم فيه عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي حراري من نوع Nabertherm.

جهاز الخلط المغناطيسي: تتم عملية الخلط المغناطيسي بجهاز من نوع AREX ذو درجة تسخين قصوى تصل إلى حوالى 350°C.

الهاون: هو الذي يتم فيه طحن المسحوق.

III-2-3- المواد المستعملة في المركب المدروس :

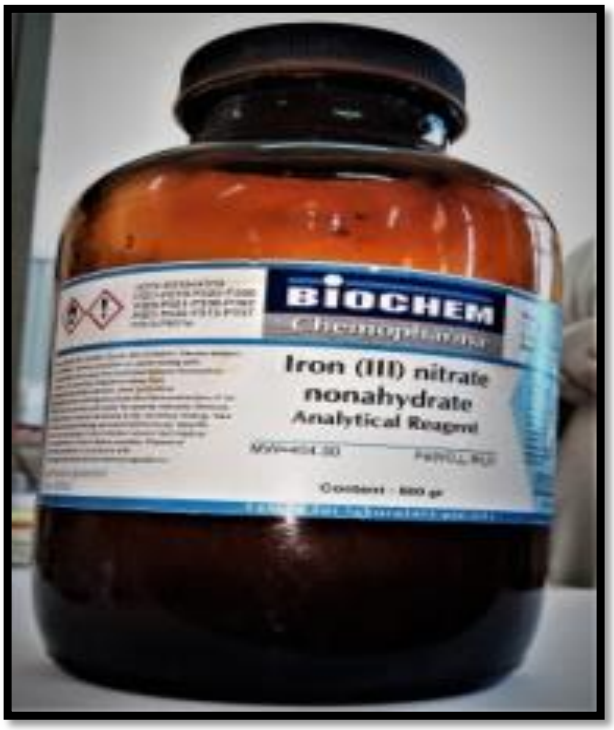
في هذه التجربة نستعمل عادة العناصر المكونة للمركب المدروس كمواد أولية فمثلا في حالة مركب البرانمليريت $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ تم إستعمال كل من :

- ✓ نترات جادولينيوم$(Gd(NO_3)_3,6H_2O)$
- ✓ نترات السترونثيوم(SrN_2O_6)
- ✓ نترات الحديد$(FeN_3O_9,9H_2O)$
- ✓ نترات الكالسيوم $(CaN_2O_2,4H_2O)$

وهذا كما توضحه مجموعة الأشكال الموالية :

الشكل(III-1): نترات جادولينيوم $(Gd(NO_3)_3,6H_2O)$.

الشكل(III-2): نترات السترونثيوم (SrN_2O_6).



الشكل(III-3): نترات الحديد $(FeN_3O_9,9H_2O)$.

الشكل(III-4): نترات الكالسيوم $(CaN_2O_2,4H_2O)$.

و يوصف التفاعل الحادث وفق المعادلة **(2-III):**

$$\frac{9}{10}(1-x)(CaN_2O_6+4H_2O)+\frac{9}{10}x(Gd(NO_3)_3+6H_2O)+\frac{1}{10}(SrN_2O_6)+(FeN_3O_9+9H_2O)$$

$$\longrightarrow (Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}+(\frac{51}{10}+\frac{9}{20}x)\uparrow H_2O+(10+\frac{81}{40}x)\uparrow O_2+(5+\frac{9}{10}x)\uparrow NH_3$$

حيث في دراستنا للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ تم التغيير في نسبة التطعيم x المضاف بعنصر الجادولينيوم Gd في مواضع الكالسيوم في كل مرة بنسب x=0,0.05,0.10,0.15,0.20

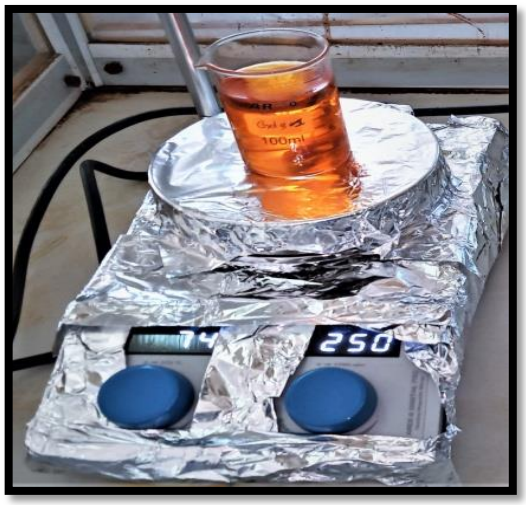
III-3-3- مراحل التجربة :

المرحلة الأولى (إذابة المواد الأولية):

نقوم بوزن كميات متكافئة لكل من المواد المذكورة سابقا في ميزان إلكتروني حساس كما هو موضح في الشكل (III-5) وذلك بعد حساب الكتل في كل مرة تتغير فيها نسبة التطعيم X.

الشكل (III-5): الميزان الحساس.

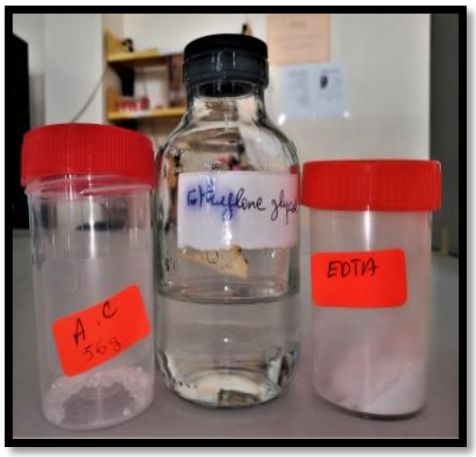
وتم وضع هذه المقادير في بيشر مع إضافة 80ml من الماء المقطر من أجل إذابتها ويتم خلط المحلول باستعمال جهاز الخلط المغناطيسي تحت درجة حرارة 70 °C إلى أن نتحصل على خليط متجانس، كما هو موضح في الشكل(III-6).



الشكل (III-6): البيشر فوق جهاز الرج المغناطسي.

المرحلة الثانية (إضافة المحفزات):

لتسريع التفاعل نضيف الي هذا المزيج كميات متكافئة من حمض الستريك و EDTA كما نضيف كمية من محلول الايثلين غليكول بواسطة سحاحة كما هو موضح في الشكل (III-7) و بعد ذلك نقوم برفع درجة الحرارة في كل دقيقة بمقدار 10 °C حتى الوصول الي درجة الحرارة 130°C كما يوضحه الشكل (III-8) ويترك لمدة زمنية حتي يتشكل الهلام كما هو موضح في الشكل (III-9).



الشكل(III-7): المحفزات المضافة.

الشكل(III-8): المحلول بعد اضافة المحفزات.

الشكل(III-9): تشكل الهلام.

المرحلة الثالثة (الاحتراق):

بعد تشكل الهلام نرفع في درجة الحرارة إلى 350°C إلى غاية الإحتراق التام ويصبح شكله مثلما يبينه الشكل (III-10).

الشكل(III-10): إحتراق الهلام.

رفع درجة الحرارة إلي 350°C

الشكل(III-9): تشكل الهلام.

المرحلة الرابعة (المعالجة الحرارية):

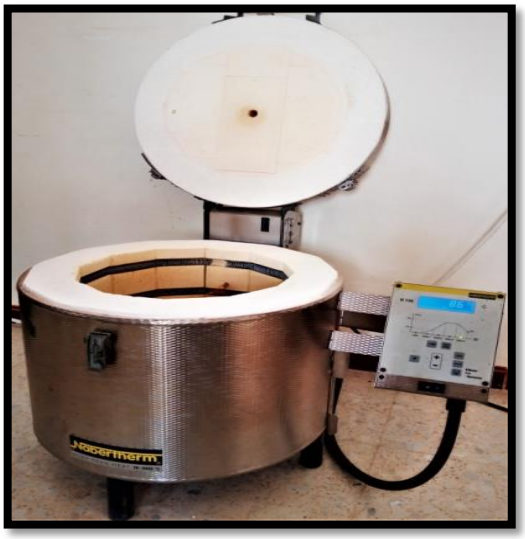
المعالجة الحرارية هي تسخين المادة في الحالة الصلبة وفقا لنظام معين و محدد مسبقا (أي يتم التسخين الي درجة حرارة محددة و الإبقاء عند هذه الدرجة لفترة زمنية محددة ثم التبريد اللاحق) و ذلك بهدف أحداث تغيير معين في كل من البنية البلورية للقطعة المراد معالجتها حراريا من أجل معرفة خواصها الفيزيائية و الكيميائية [11].

الكلسنة :

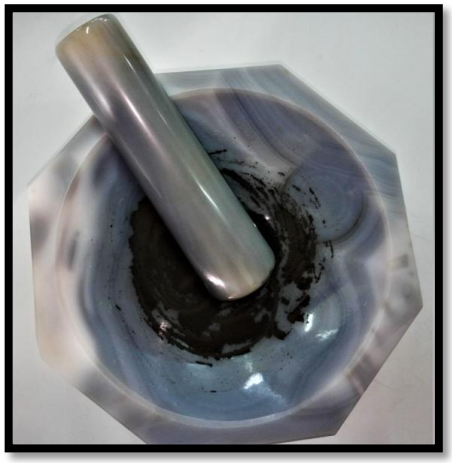
هي معالجة حرارية تطبق على مواد الخام والمواد الصلبة الأخرى من أجل إحداث تحلل حراري وتحول طوري وإزالة عناصر عضوية من مادة وتتم عند درجات الحرارة دون نقطة الإنصهار، والهدف منها هو نزع المركبات العضوية كالكربون والأزوت [12].

الشكل(III-11):المسحوق بعد عملية الكلسنة.

لذلك تم وضع العينة في إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية ،وهذا الأخير يوضع في فرن من نوع Nabertherm في درجة حرارة°C 600 لمدة 12 ساعة من أجل كلسنته.



الشكل(III-12): الفرن من نوع Nabertherm.



وتطحن العينة في الهاون حتى تصبح على شكل مسحوق و هذا من أجل تقريب الحبيبات من بعضها وتصغيرها ليسهل التفاعل والتماسك بينهما .

الشكل(III-13):المسحوق في الهاون.

وتم وضع كمية من المسحوق المطحون في آلة التقريص (pelletizing) ذات قطر داخلي يساوي 13mmلمدة 10 دقائق تحت ضغط قدره 5tonnes/cm كما توضحه الأشكال(III-14) (III-15).

الشكل(III-14): المسحوق المطحون.

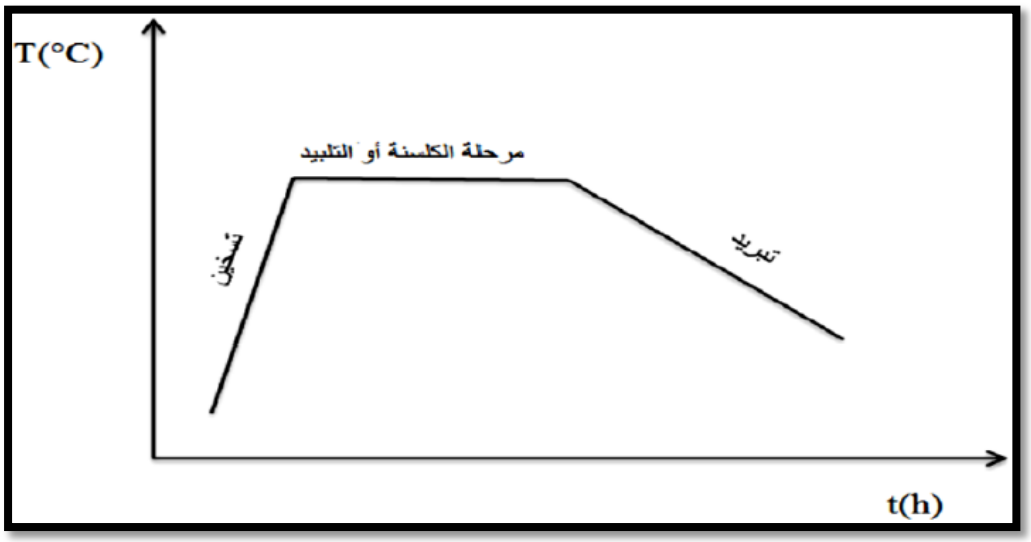
الشكل(III-15):آلة التقريص.

الشكل(III-16): الأقراص.

التلبيد:

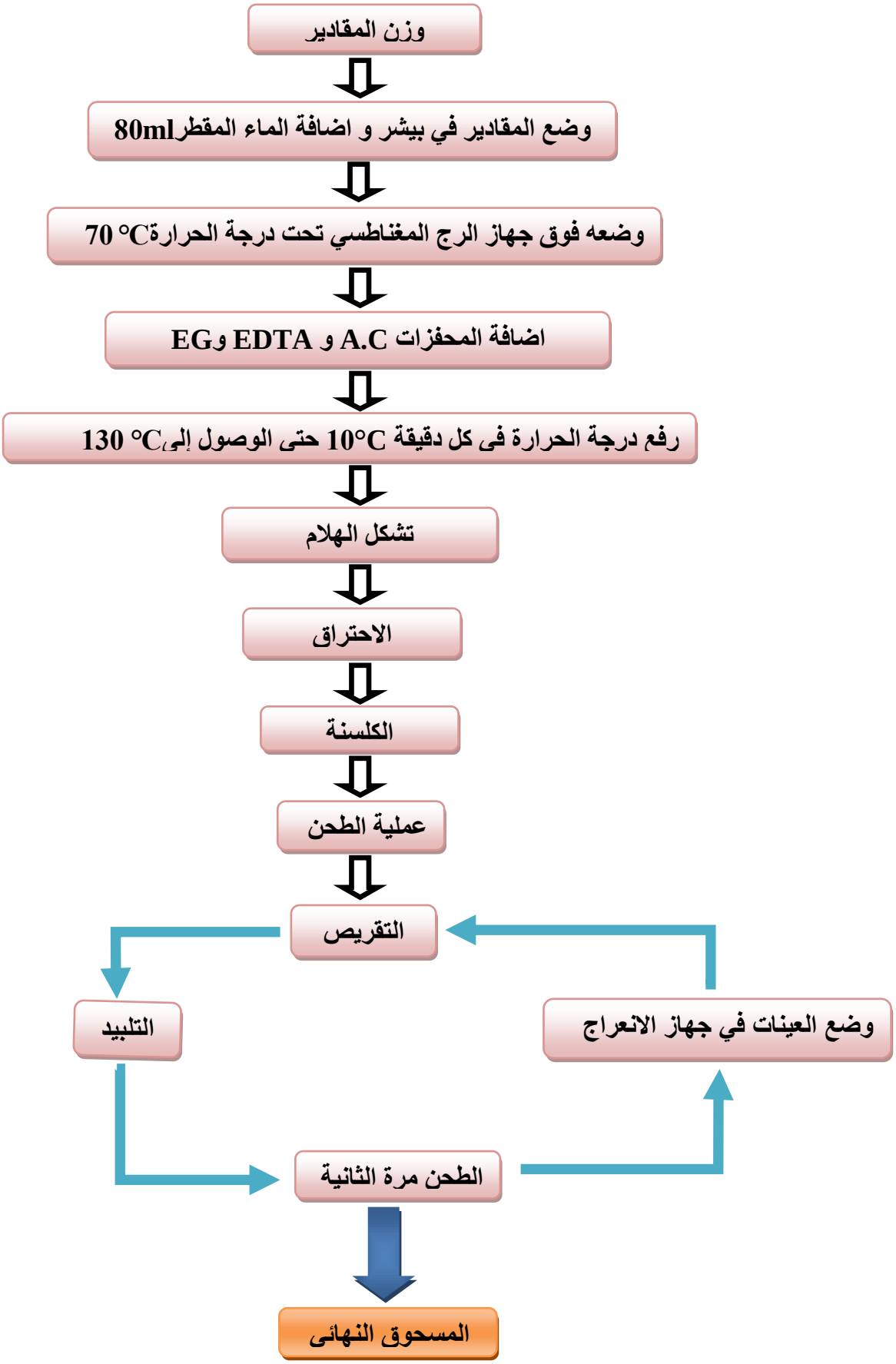
هو تسخين الأقراص المضغوطة تحت درجة حرارة قريبة من درجة انصهارها بالإضافة إلى أن التلبيد لساعات طويلة يقلل بشكل ملحوظ من الاطوار الشائبة [13].

ومن اجل هذه المعالجة الحرارية قد تم وضع هذه الأقراص في الفرن تحت درجة الحرارة 800 °C لمدة 24 ساعة و المخطط الموضح في الشكل (III-17) يبين المعالجة الحرارية لهذه الطريقة.



الشكل(III-17): مخطط يوضح المعالجة الحرارية.

و نلخص في الشكل (III-18) جميع المراحل التي مرت بها عملية التحضير العينات المدروسة بطريقة محلول الهلام (sol-Gel).



الشكل (III-18): مخطط مراحل التجربة.

III-4- نتائج التجربة و مناقشتها:

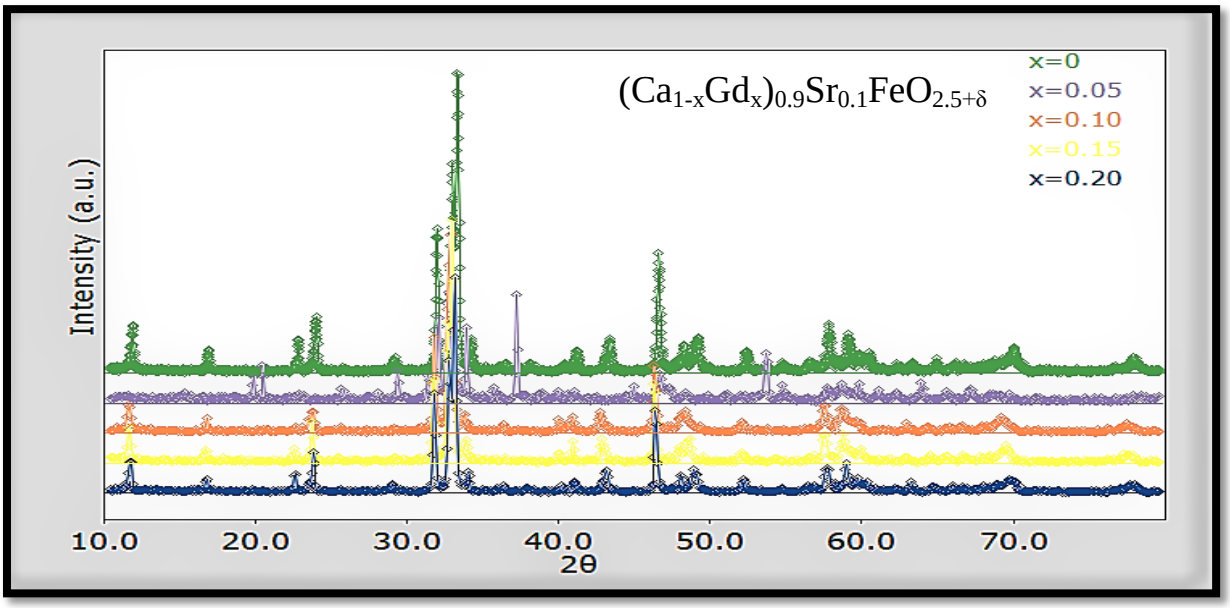
III-4-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي:

تعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر شيوعا والأكثر إستعمالا لتحديد بنية المركبات غير العضوية. ومن أجل الحصول على مخطط الإنعراج التجريبي للمركبات المدروسة $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ (x=0,0.05,0.10,0.15,0.20)، توضع كمية من هذا الأخير على شكل مسحوق محضر بطريقة محلول-هلام في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop ذو التركيبة θ -2θ كما يوضحه الشكل (III-19)، حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس K_α ذات الطول الموجي $\lambda_{K\alpha}$=1.54251Å على العينات، ثم تسجل النتائج في مخططات انعراج (Diffractograms) على شكل ملفات إلكترونية.

الشكل(III-19): جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop المستعمل في دراسة العينات.

III-4-2- مخططات انعراج الأشعة السينية:

بتعريض العينات المحضرة سابقا للأشعة السينية نتحصل على مخططات الانعراج، و لقد تم أخذ أفضل و أدق النتائج لطيف الاشعة السينية و الموافقة لأخر معالجة الحرارية بحيث تكون هذه المخططات على شكل منحنى تتغير فيها قيمة الشدة (I) بدلالة الزاوية (2θ) كما هو موضح في الشكل (III-20).



الشكل(III-20): مخططات الانعراج الاشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة محلول –هلام عند درجات الحرارة C° 800.

III-4-3- معالجة البيانات :

ان البنية البلورية للمركبين $Sr_2Fe_2O_5$ و $Ca_2Fe_2O_5$ اللذان ينتميان الي عائلة البراونمليت $A_2B_2O_5$ احادية الطور، و يشكلان بالاساس تكوين المركبات ذات الصيغة العامة $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ المعروفة، بالنسبة للزمر الفضائية. فالمركب الاول يمكن يتبلور في الزمرة Imma او Ibm2 حسب عدة دراسات [9]، و اما المركب الثاني فيتبلور في الزمرة Pnma، و هذا ما يحتمل ان المركبات

$(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ يمكن ان يتبلور في احدى هذه الزمر الثلاثة .

و من اجل الحصول على ثوابت الشبكية للمركبات البرانمليريت و تحديد الوسائط البلورية الخاصة بها سيتم الاعتماد على طريقة التحسين ل "Rievteld" باستخدام برنامج " Rex Powder diffraction".

III-4-4-تحسين نتائج الانعراج بطريقة"Rievteld"

في عام1969 م وضع العالم ريتفيلد من خلال مقالته في تحسين نتائج البنية طريقة تستخدم لتحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية في حالة مساحيق ،و تعتبر هذه الطريقة من اهم الطرق لتحديد وسائط الخلية الوحدة من خلال من مواقع القمم حيث تقوم هذه الطريقة بتحليل المخططات البيانية لانعراج الاشعة السينية على العينات المدروسة و تعتمد في تحليلها على الفرق بين منحنى النموذج المفترض (النظري) و المنحنى التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج و لكي يحدث التوافق بين المنحنين يجب ان يتقارب معامل التوافق(GoF) من الواحد ،و يعطي بالعلاقة(III-1) التالية[8]:

$$GoF=R_{WP}/R_{exp} \qquad (1\text{-III})$$

حيث:R_{wp}: عامل موثيقية الشكل الجانبي الموزون وهو اختصار ل للجملة R-weightedpattern الذي يعتبر اكثر قيمة، و تكون قيمة R_{wp} جيدة كلما زاد عدد القمم ، و هي اقل قيمة له يمكن الوصول إليها بعد إجراءعملية التحسين علما ان القيمة المثالية هي $R_{wp}=0$ ، و نكتب عبارته (III-2) بالشكل التالي[8]:

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

Y_{ci}، y_{oi} الشدة الملاحظة وشدة المحسوبة على التوالي.

Wi: عامل التوزين *Weighting* لنقطة i ويتم حسابه عند تلك النقطة بعلاقة (3-III):

$$W_i=1/y_{oi} \quad (3\text{-III})$$

R_{exp} : عامل الموثقية المتوقع R- expected patternو للحصول على قيمة مثالية له يجب ان يقترب قيمته من معامل R_{wp} و بالتالي نتحصل على معامل التوافق (Gof) قريب من الواحد الذي يعطي بالعلاقة(4-III) التالية[8] :

$$Rexp=[(N-P)/ \Sigma iwi(yoi)^2]^{1/2} \quad (4\text{-III})$$

حيث N: عدد النقاط في مخطط انعراج المسحوق الملاحظ

P : عدد الوسائط المحسنة

هناك كذالك Rp عامل موثقية الشكل الجانبي profile reliability factor الذي يعطي بالعلاقة (5-III):

$$Rp=\frac{\sum|Yoi-Yci|}{\sum Yoi} \quad (5\text{-III})$$

اعتمادا على الفرضية البنيوية التي تؤكد تبلور المركب $CaFeO_{2.5}$ في الزمرة Pnma، بالاضافة الي ذلك تم الاعتماد على المعطيات موجودة في الجدول (1-III) كنقطة بداية لعملية التحسين للمركبات $(Ca_{1-x}\ Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$، (x=0,0.5,0.10,0.15,0.20) على اعتبار ان مخططاتهم تحتوي على الانعكاسات h+k+l=2n+1 المميزة للنظام المعيني المستقيم Orthohombic (او شبكة برافي من نوع p)

حيث تم الاعتماد على المعطيات الموجودة في الجدول (1-III) كنقطة انطلاق لعملية التحسين .

الجدول(**1-III**): قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma[10].

c=5.5930Å	**b=14.7687Å**	**a=5.4253Å**	
Z	Y	X	**الذرة**
0.0231	0.108	0.4817	**Ca(Gd)Sr**
0.0	0.0	0.0	**Fe1**
-0.0659	0.25	-0.0541	**Fe2**
0.2377	-0.0154	0.2623	**O1**
0.0715	0.1406	0.0224	**O2**
-0.1243	0.25	0.5981	**O3**

عندما قمنا بعملية التطعيم للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ حيث (x=0.05 ,0.10,0.15,0.20)

فوجدنا أن المركب يحتوي على طورين الذي عنده المعطيات الموجودة في الجدول (2-III) كنقطة بداية لعملية التحسين.

الجدول(III-2): قيم الوسائط البلورية النظرية لطور الثاني الخاصة بالزمرة Inma.

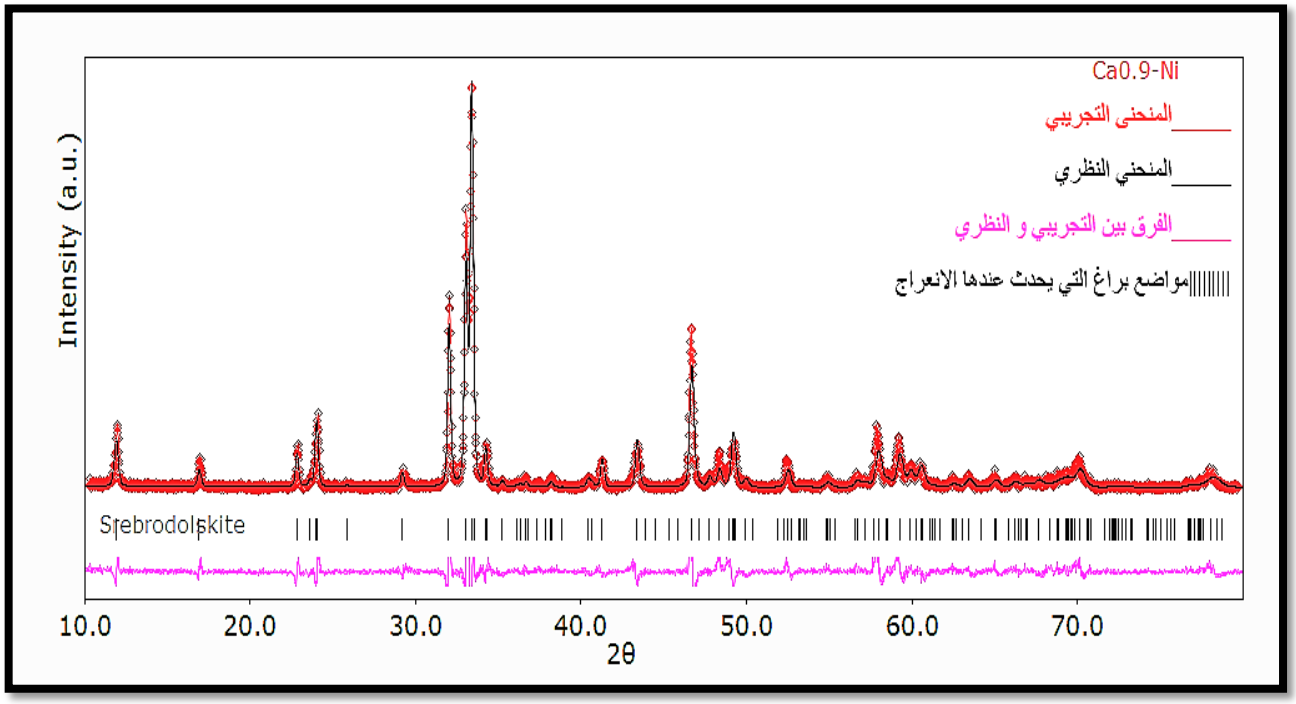
c=5.419030	b=7.512062	a=5.561391	
Z	Y	X	الذرة
0.0042	0.2500	0.5180	**Ca(Gd)Sr**
0.1954	0.0564	0.2366	**O1**
0.5206	0.2500	0.5835	**O2**

بعد العديد من عمليات التحسين لمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ تم الوصول الي نتائج مرضية على رغم من وجود اكثر من طور من جهة ، نظرا لتحقق الشرط الذي على اساسه تقوم طريقة التحسين الا و هو التطابق بين المنحنى التجريبي و المنحنى النظري من جهة ثانية .

III-5-عمليـــــة تحســـــين النتـــــائج المركبـــــات_(x=0,0.05,0.10,0.15,0.20) $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$:

III-5-1-المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$:

الشكل المقابل يمثل مخطط انعراج الاشعة السينية للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ المتحصل عليه بعد عدة تحسينات.



الشكل(III-21): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$.

نلاحظ من خلال المخطط الموضح في الشكل(III-21) و المتحصل عليه بعد عملية التحسين في الزمرة Inma للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X= 0 انه هناك تطابق مقبول بين المنحني التجريبي و المنحني النظري.

والجدولين (III-3) (III-4) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية ونسبة تواجده في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول(III-3): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$.

R_p(%)	R_{wp}(%)	R_{exp}(%)	X^2	ثوابت الشبكة
22.68	31.63	19.91	25.23	**a=5.5812**
				b=14.7993
				c=5.4144

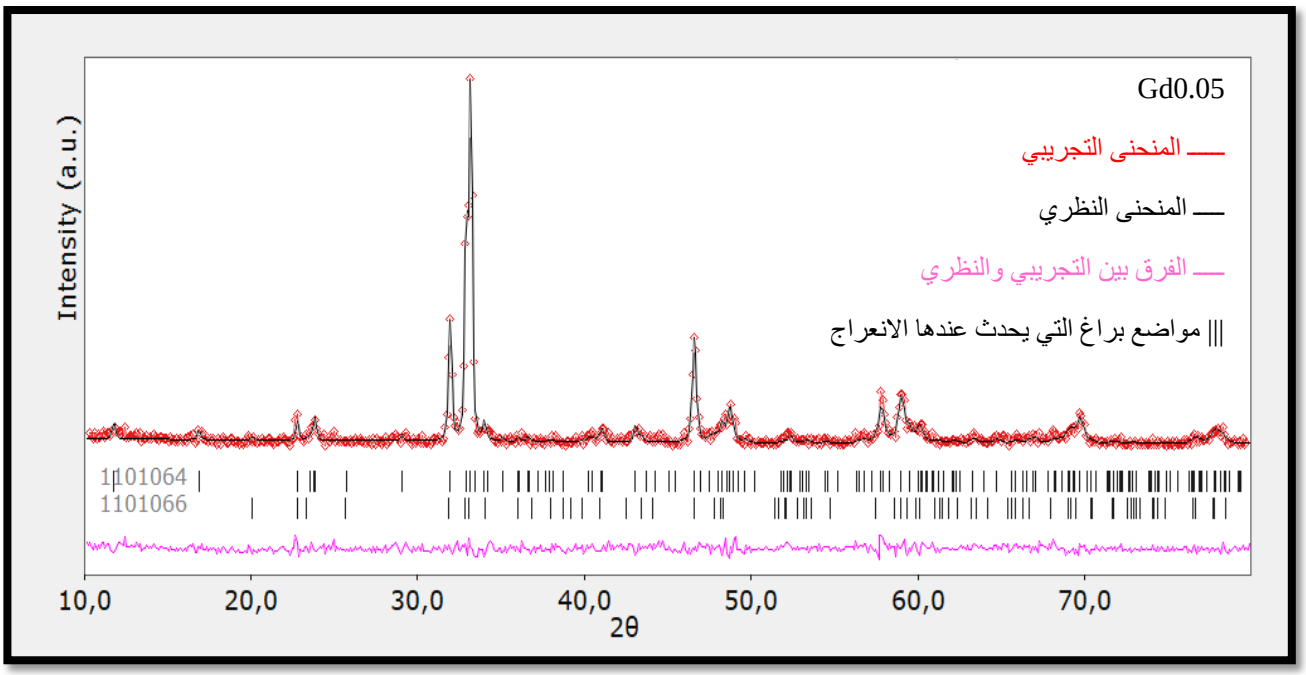
الجدول(III-4): مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$.

Uiso	Occupancy الانشغال	Z	Y	X	الذرات
0.0033	1.01314	0.4865	0.1085	0.0182	**Ca**
0.3217	1.0	0.0	0.0	0.0	**Fe1**
0.0176	1.0	-0.0346	0.25	-0.0695	**Fe2**
0.0563	1.0	0.25	-0.0135	0.25	**O1**
0.0112	1.0	0.0	0.1395	0.0772	**O2**
0.0538	1.0	0.5593	0.25	-0.1104	**O3**

III-6- تأثير التطعيم على المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$:

III -6-1- المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.05:

إن الشكل المقابل يمثل مخطط انعراج الاشعة السينية للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.05 المتحصل عليه بعد عدة عمليات التحسين.



الشكل(22-III): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0. 05.

نلاحظ من خلال المخطط الموضح في الشكل (22-III) والمتحصل عليه بعد اجراء عدة عمليات التحسين في الزمرة Inma للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.0 5 ان هناك تتطابق مقبول بين المنحنى التجريبي والنظري.

والجدولين يلخصان قيم ثوابت الشبكة ونسبة تواجده وعوامل الثقة ومواقع الذرات في المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.05 للطورين لهذه العملية من التحسين.

الجدول (11-III): قيم الثوابت الشبكة وعوامل الثقة ونسبة تواجده الخاصة بعملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.05للطورين.

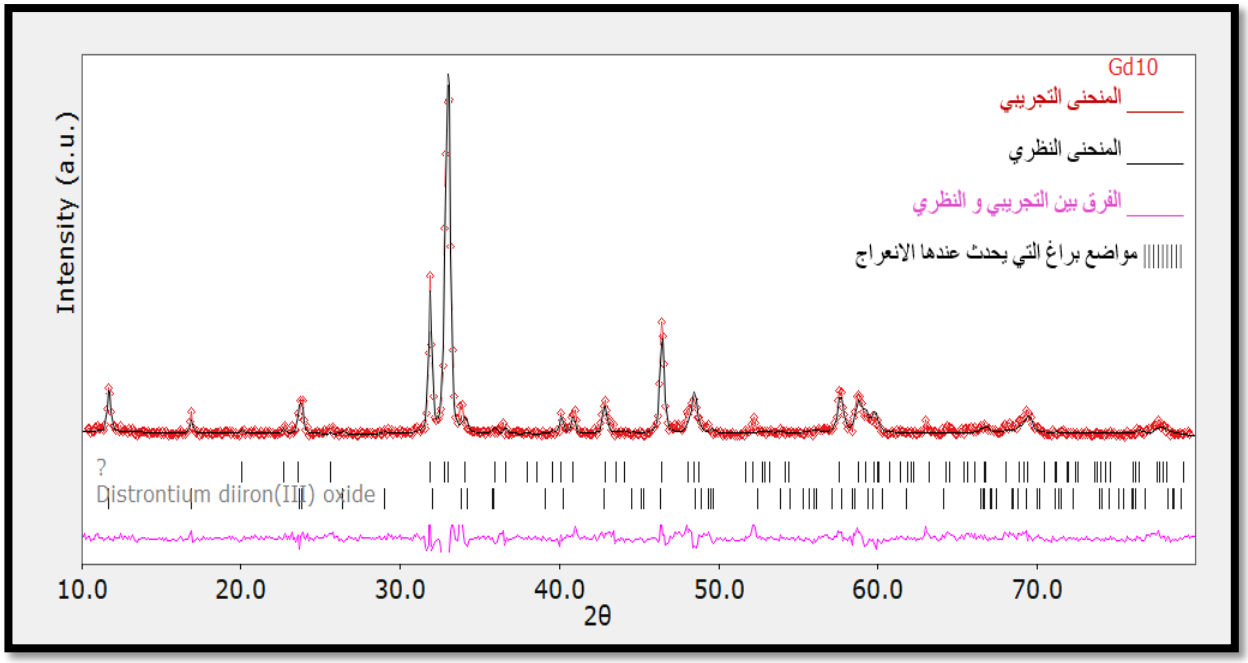
الأطوار	نسبة تواجد كل طور (%)	ثوابت الشبكة	X^2	$R_{exp}(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$
الطورالأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	12.00	a=5.6069	1.4540	27.52	33.19	20.78
		b=7.6026				
		c=5.4085				
الطور الثاني $CaFeO_5$	87.99	a=5.4333				
		b=14.9380				
		c=5.5907				

الجدول(12-III): مواقع الذرات في المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.0 5 للطورين.

الاطوار	الذرات	X	Y	Z	Occupancy الانشغال	U_{iso}
الطور الأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	Ca	0.5172	0.25	-0.0017	1.168438	0.0024
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0304
	O1	0.2872	0.0187	0.1364	1.0	0.1151
	O2	0.5536	0.25	0.5034	1.0	0.0261
الطور الثاني $CaFeO_5$	Ca	-0.1467	0.0504	0.5570	0.245192	0.1919
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.1741
	Fe2	0.8624	0.25	1.0683	1.0	0.0415
	O1	0.4701	0.0448	-0.0534	1.0	0.1318
	O2	0.0821	0.0977	0.0536	1.0	0.1394
	O3	0.8965	0.25	0.4516	1.0	0.1277

III-2-6- المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.10

الشكل المقابل يمثل مخطط انعراج الاشعة السينية للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.10 المتحصل عليه بعد عدة تحسينات.



الشكل(23-III): مخطط انعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-x}Gd)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.10.

نلاحظ من خلال المخطط الموضح في الشكل (23-III) و المتحصل عليه بعد عملية التحسين في الزمرة Inma للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.10 انه هناك تطابق مقبول بين المنحني التجريبي و المنحني النظري.

و الجدولين (III-5)(III-6) يلخصان النتائج النهائية لعوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة البلورية و مواقع الذرات في المركب المدروس لهذه العملية من التحسين.

الجدول(III-5): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)0.9Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.10.

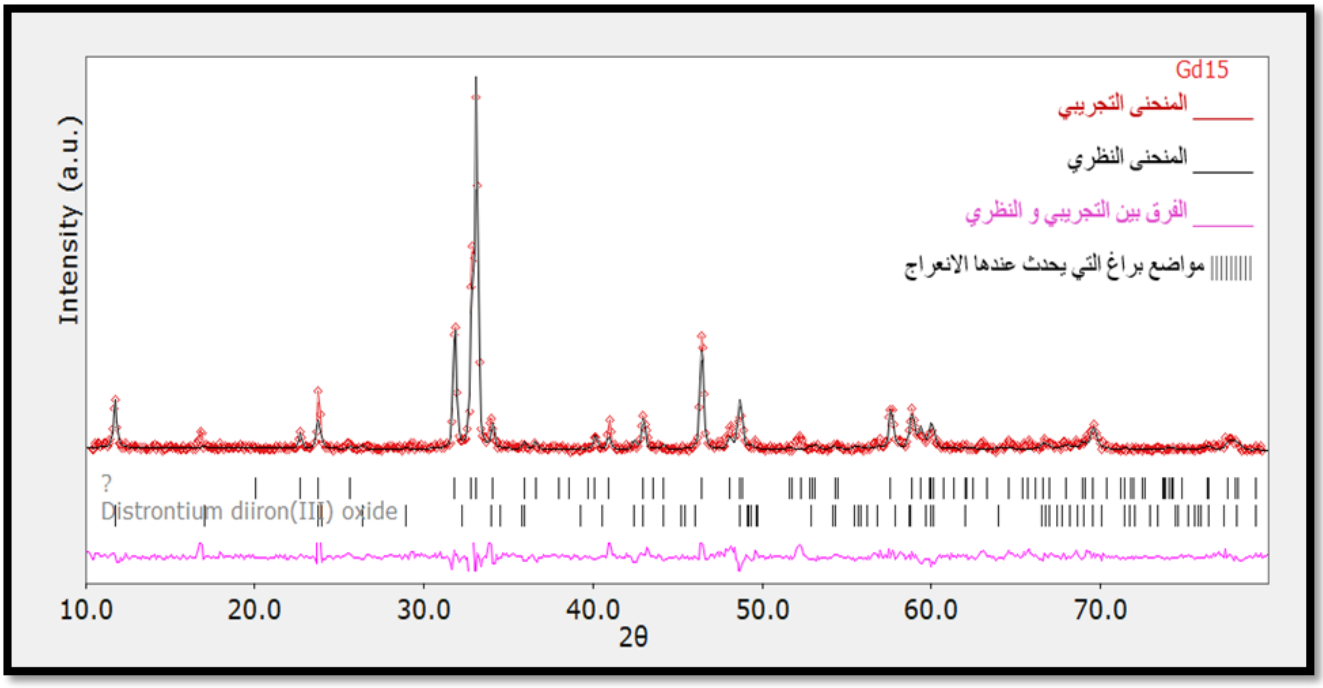
الاطوار	نسبة تواجد كل طور (%)	ثوابت الشبكة	X^2	R_{exp} (%)	R_{wp}(%)	R_p (%)
الطور الأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	88.6741	a=5.5960 b=7.4981 c=5.4436	25.09	23.23	36.81	24.34
الطور الثاني $CaFeO_5$	11.3259	a=5.5670 b=14.9744 c=4.2126				

الجدول(III-6): مواقع الذرات في المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.10.

الاطوار	الذرات	X	Y	Z	Occupancy الانشغال	U_{iso}
الطورالأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	Ca	0.5232	0.25	-0.0022	1.3784	0.0101
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0372
	O1	0.2991	0.0359	0.1871	1.0	0.0647
	O2	0.5463	0.25	0.4979	1.0	0.0372
الطور الثاني $CaFeO_5$	Ca	-0.0872	0.0506	0.5224	0.6678	0.0290
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.2452
	Fe2	0.8355	0.25	1.0451	1.0	0.0036
	O1	0.2396	1.0260	0.0535	1.0	0.0045
	O2	0.1628	0.1038	0.0279	1.0	0.0845
	O3	0.7085	0.25	-6.0211	1.0	0.3829

III-3-6- المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.15

بعد عدة تحسينات تم الحصول على مخطط الانعراج الاشعة السينية للمركب $(Ca_{1-X}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.15.



الشكل(III-24): مخطط الانعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.15.

نلاحظ من خلال المخطط في الشكل(III-24) بان هناك تطابق مقبول بين المنحنى التجريبي و المنحنى النظري بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.15 في الزمرة Inma.

الجدول(III-7): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ .X=0.15

الطور	نسبة تواجد كل طور (%)	ثوابت الشبكة	X^2	R_{exp}(%)	R_{wp}(%)	R_p(%)
الطور الأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	88.6741	a=5.6042	26.04	23.25	37.53	25.37
		b=7.4674				
		c=5.4392				
الطور الثاني $CaFeO_5$	11.3259	a=5.5235				
		b=14.9310				
		c=4.2492				

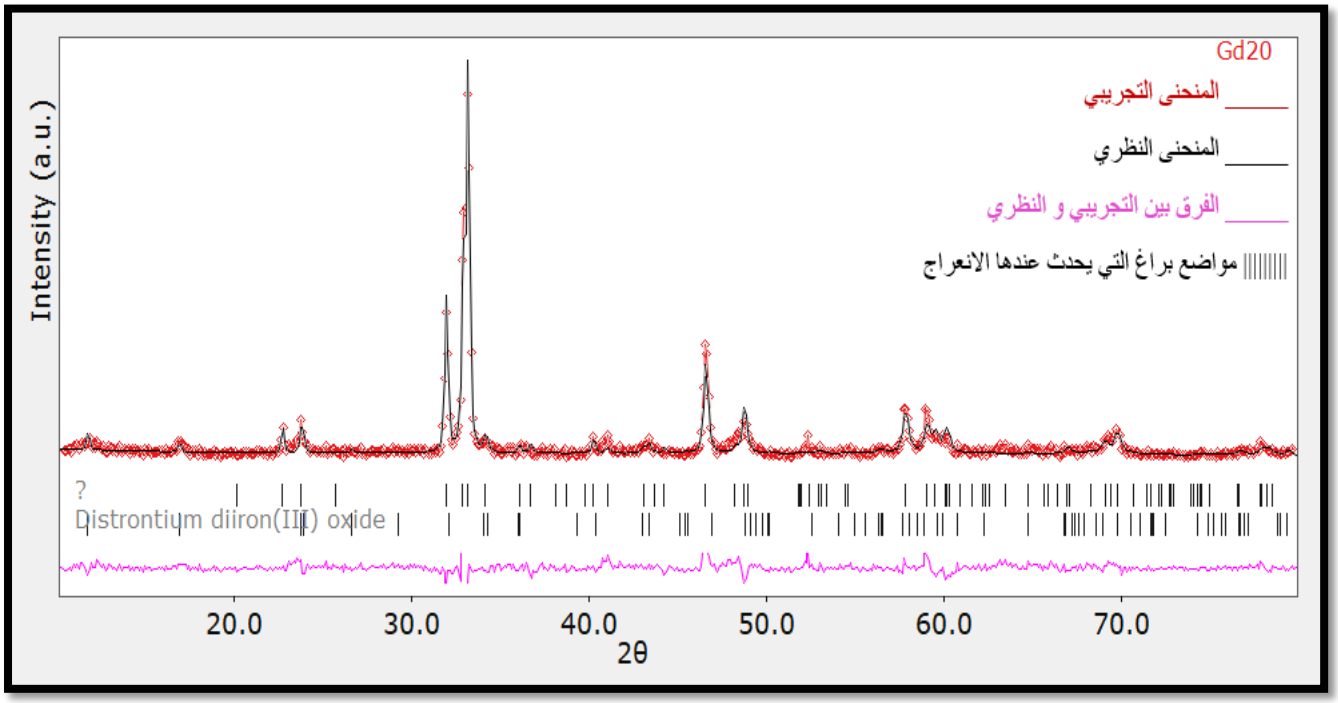
الجدول(III-8): مواقع الذرات في المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.15 للطورين.

الاطوار	الذرات	X	Y	Z	Occupancy الانشغال	U_{iso}
الطورالأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$	Ca	0.5331	0.25	-0.0017	1.2285	0.0065
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0364
	O1	0.2921	0.0228	0.1698	1.0	0.0921
	O2	0.5456	0.25	0.4981	1.0	0.0050
الطور الثاني $CaFeO_5$	Ca	-0.1029	0.0484	0.4653	0.7348	0.0276
	Fe1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.3516
	Fe2	0.8355	0.25	1.0451	1.0	0.0036
	O1	0.2045	1.0242	0.1542	1.0	0.0384
	O2	0.1572	0.0992	0.0211	1.0	0.0905
	O3	0.4119	0.25	-7.0327	1.0	0.0426

III -6-4-المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.20:

عند نهاية عملية تحسين تحصلنا على مخطط انعراج الاشعة السينية للمركب

$(Ca_{1-X}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}Fe\ O_{2.5+\delta}$ عند X=0.20.



الشكل(III-25): مخطط الانعراج الاشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.20.

نلاحظ من خلال المخطط (III-25) المتحصل عليه بعد إجراء عملية التحسين وجود تطابق مقبول بين المنحنى التجريبي و النظري و ذلك بعد عملية التحسين.

و الجدول الموالية تلخص قيم ثوابت الشبكة و عوامل الثقة ونسبة تواجده و مواقع الذرات للمركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.20 في الطورين.

الجدول(III-9): قيم الثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة و نسبة تواجده الخاصة بعملية التحسين

$(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.20 للطورين.

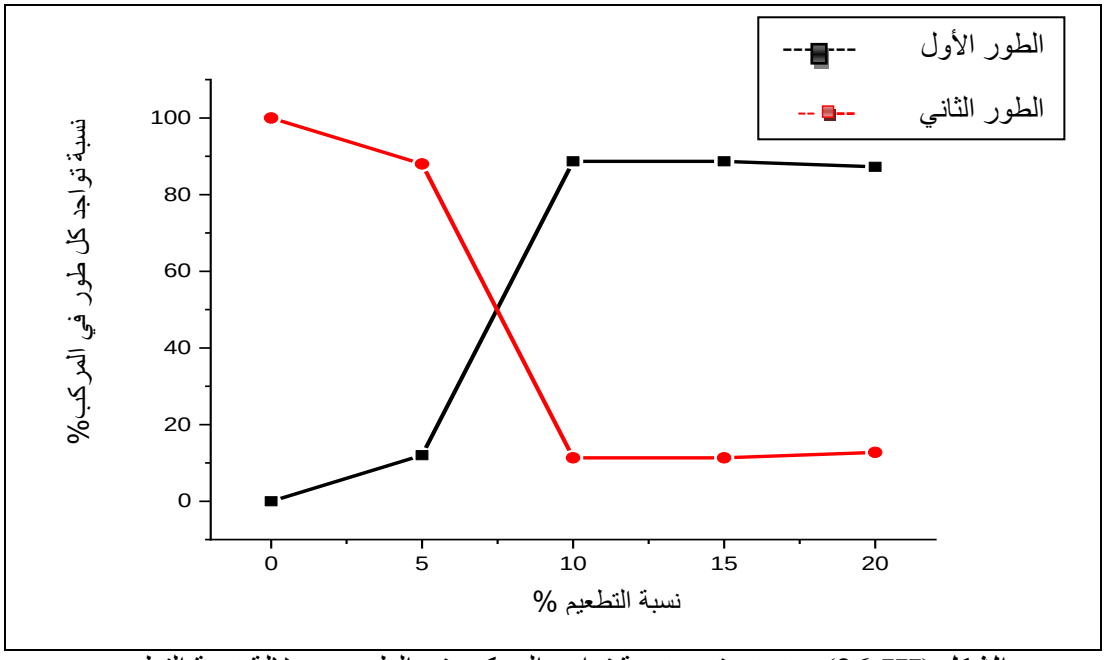
R_p(%)	R_{wp}(%)	R_{exp}(%)	X^2	ثوابت الشبكة	نسبة تواجد كل طور (%)	الطور
27.94	39.04	23.92	2.6629	a=5.5956	0.8726	الطور الأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$
				b=7.4209		
				c=5.4272		
				a=5.5941	0.1274	الطور الثاني $CaFeO_5$
				b=5.5941		
				c=4.1734		

الجدول(III-10): مواقع الذرات في المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.20 للطورين.

U_{iso}	Occupancy الانشغال	Z	Y	X	الذرات	الاطوار
0.0028	1.1817	-0.0066	0.25	0.5318	Ca	الطور الأول $Gd_{1-x}Ca_xFeO_5$
0.0193	1.0	0.0	0.0	0.0	Fe1	
0.1233	1.0	0.1546	0.0438	0.2823	O1	
0.0261	1.0	0.5056	0.25	0.5530	O2	
0.0187	0.4679	0.5526	0.0413	-0.1568	Ca	الطور الثاني $CaFeO_5$
0.0986	1.0	0.0	0.0	0.0	Fe1	
0.0080	1.0	1.0730	0.25	0.8928	Fe2	
0.0932	1.0	0.0468	0.0500	0.4578	O1	
0.1281	1.0	0.0427	0.0999	0.0709	O2	
0.1064	1.0	0.4681	0.25	0.8971	O3	

III-7-تأثير التطعيم على نسبة تواجد المركب في الطورين :

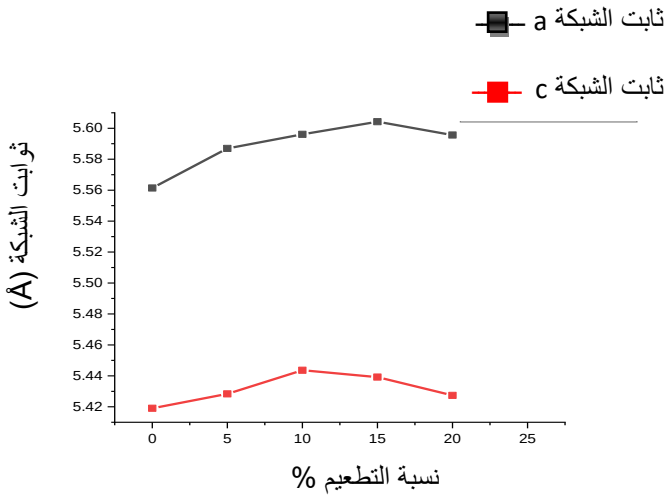
يبين الشكل (III-26) النتائج المحصل عليها في الجداول السابقة:



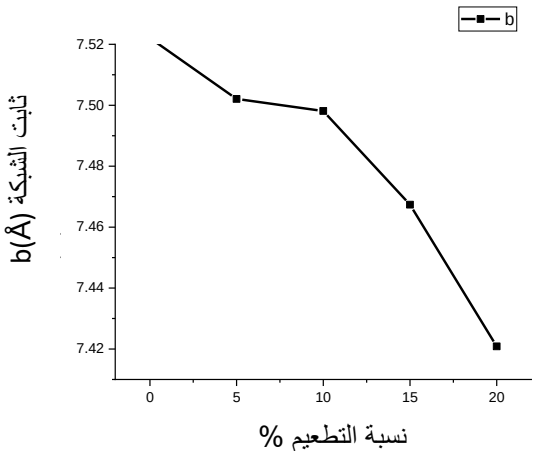
الشكل (III-26): منحنى تغير نسبة تواجد المركب في الطورين بدلالة نسبة التطعيم.

من الشكل (III-26) في مجال التطعيم [0% , 10%] نلاحظ تزايد في نسبة تواجد الطور الأول ونقصان في نسبة تواجد الطور الثاني. اما في المجال [10% , 20%] نلاحظ ان نسبة تواجد كل طور أصبحت تقريبا ثابتة و هذا راجع الى زيادة نسبة التطعيم و بالتالي الطور الاول هو الطور السائد .

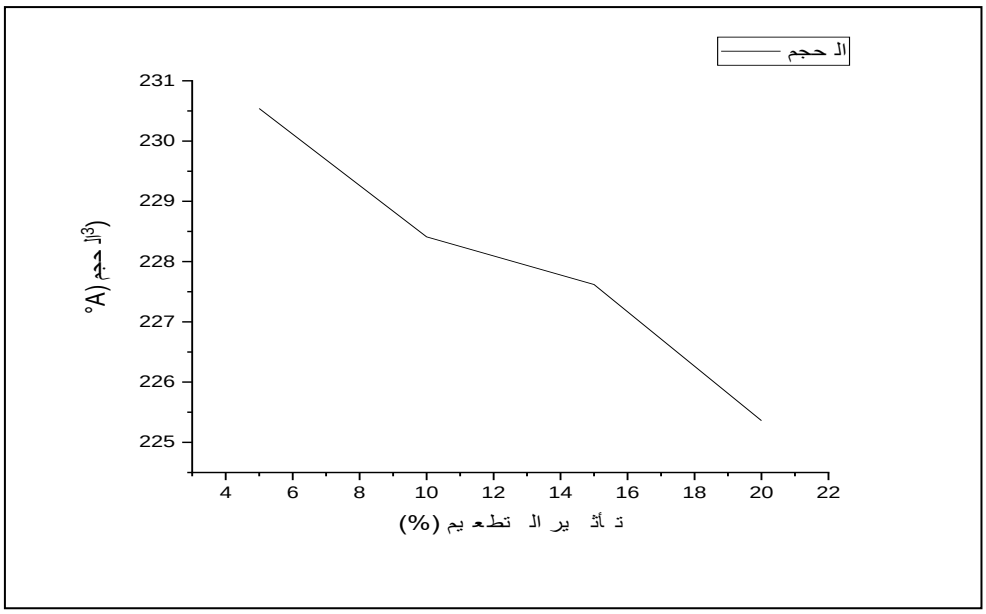
III-7-1- تأثير التطعيم على ثوابت الشبكة للطور الأول



الشكل(III-27):منحنى تغير ثوابت االشبكة a, c بدلالة نسبة التطعيم x.



الشكل(III-28):منحنى تغير ثابت الشبكة b بدلالة نسبة التطعيم x.



الشكل(III-29): منحنى تغير حجم بدلالة نسبة التطعيم X.

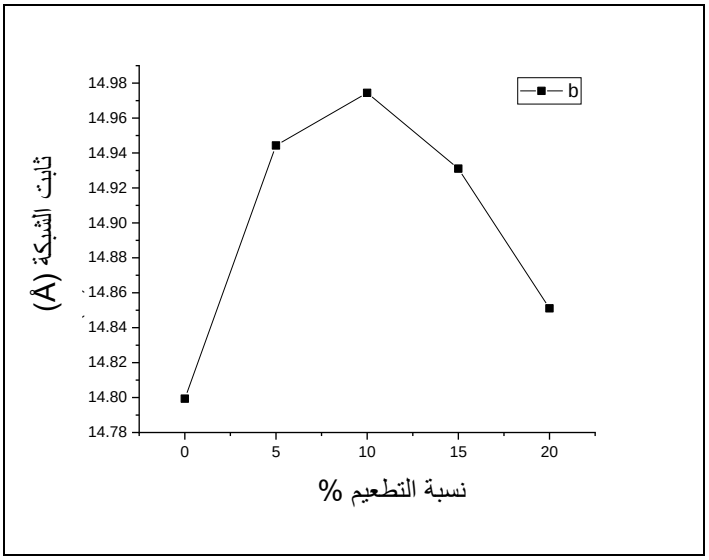
انطلاقا من الشكل (III-27) نلاحظ أن قيم ثابت الشبكة c،a تزداد في المجال من X=0% حتى X= 10% ثم تنقص في المجال ما بين X=10% و X=20%

و نلاحظ أيضا من الشكل(III-28) نقصان في ثابت الشبكة b مع الزيادة في نسبة التطعيم Xمن% 0 الى 20%.

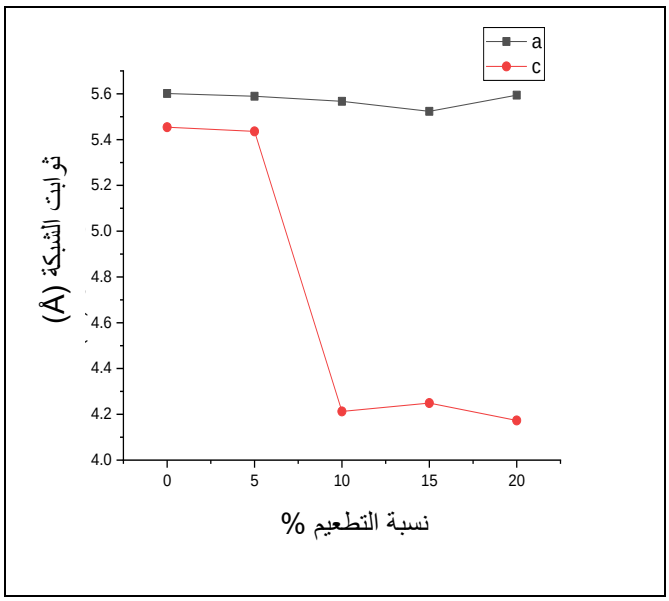
ونلاحظ أيضا من الشكل (III-29) نقصان في الحجم برغم من زيادة نسبة التطعيم .

وهذا النقصان راجع إلى استبدال أيونات الكالسيوم بأيونات الجادولينيوم لأن نصف القطر الأيوني للجادولينيوم (107.8pm) أصغر من نصف القطر الأيوني للكالسيوم (114pm) مما يؤثر ذلك على التركيب البلوري وبالتالي تؤدي إلى إنكماش البلورة أي نقصان في قيم ثوابت الشبكة.

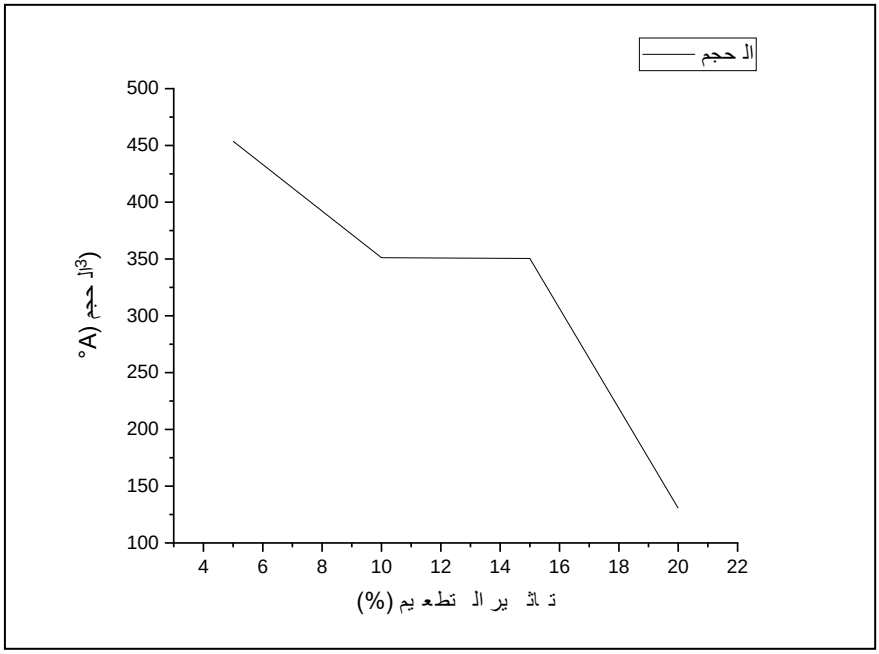
III- 7 -2- تأثير التطعيم على ثوابت الشبكةc,b,a للطور الثاني



الشكل(III-30): تغيرات ثابت الشبكة b بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل(III-31): تغيرات ثابت الشبكة a c بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل(III-32): منحنى تغير حجم بدلالة نسبة التطعيم X.

من الشكل (III-31) نلاحظ ان قيم ثابت الشبكة a تبقى تقريبا ثابتة في حين قيم الثابت،c تتناقص في المجال [0،10] وتقريبا ثابتة في المجال [15،20].

انطلاقا من الشكل (III-30) نلاحظ زيادة في ثابت الشبكة b مع التغير في نسبة التطعيم من 0 الى 10 ونقصانه في مجال 10 الى 20، ونلاحظ أيضا من الشكل (III-32) نقصان في حجم برغم من زيادة نسبة

التطعيم ،وهذا التغير في ثوابت الشبكة ناتج عن تغير نصف القطر الأيوني الصغير للكاتيونات Gd مقارنة مع Ca ($r(Ca^{+2})=114pm, r(Gd^{+3})=107.8pm$).

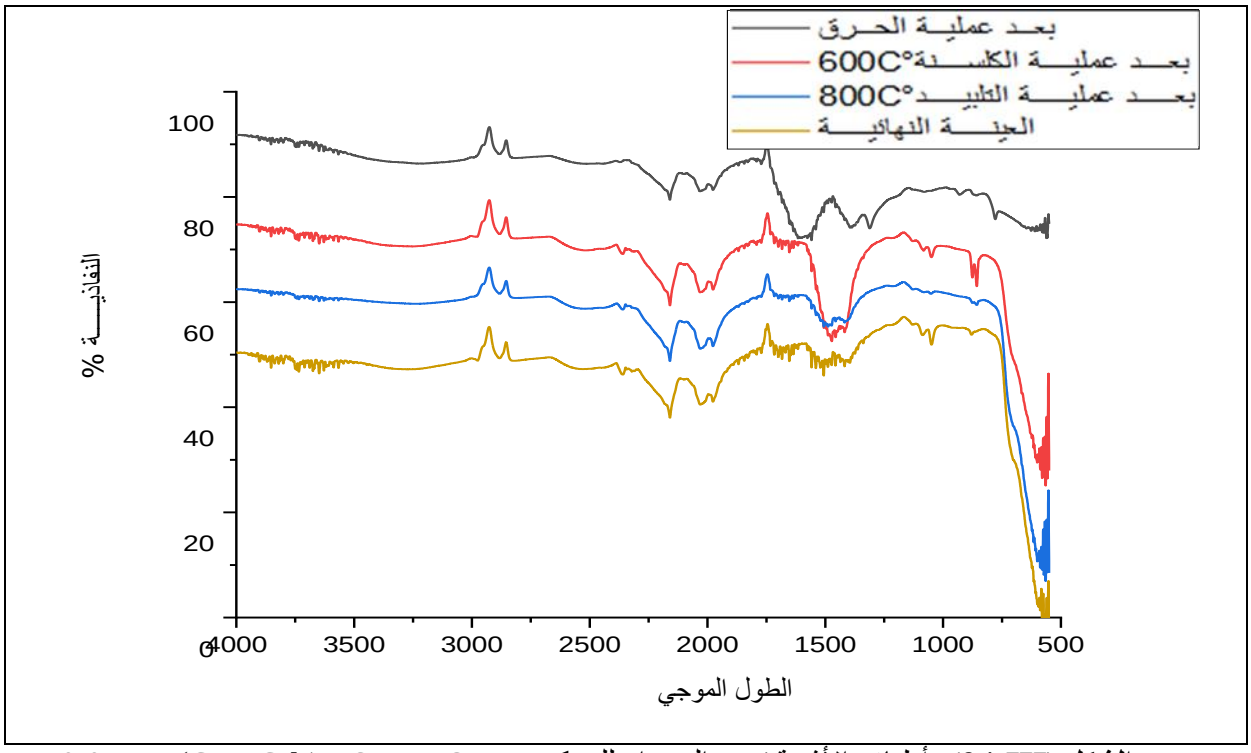
III -8- الخصائص التركيبية:

يتم تحديد الخصائص التركيبية للمركب البلوري المدروس بواسطة الاشعة تحت الحمراء ، وذلك بمسح المجال الترددات cm^{-1} (400-4000) بواسطة جهاز Spectrometer Nicolet iS5 من طرف شركة Thermo Scientific كما يبينه الشكل (III-33).

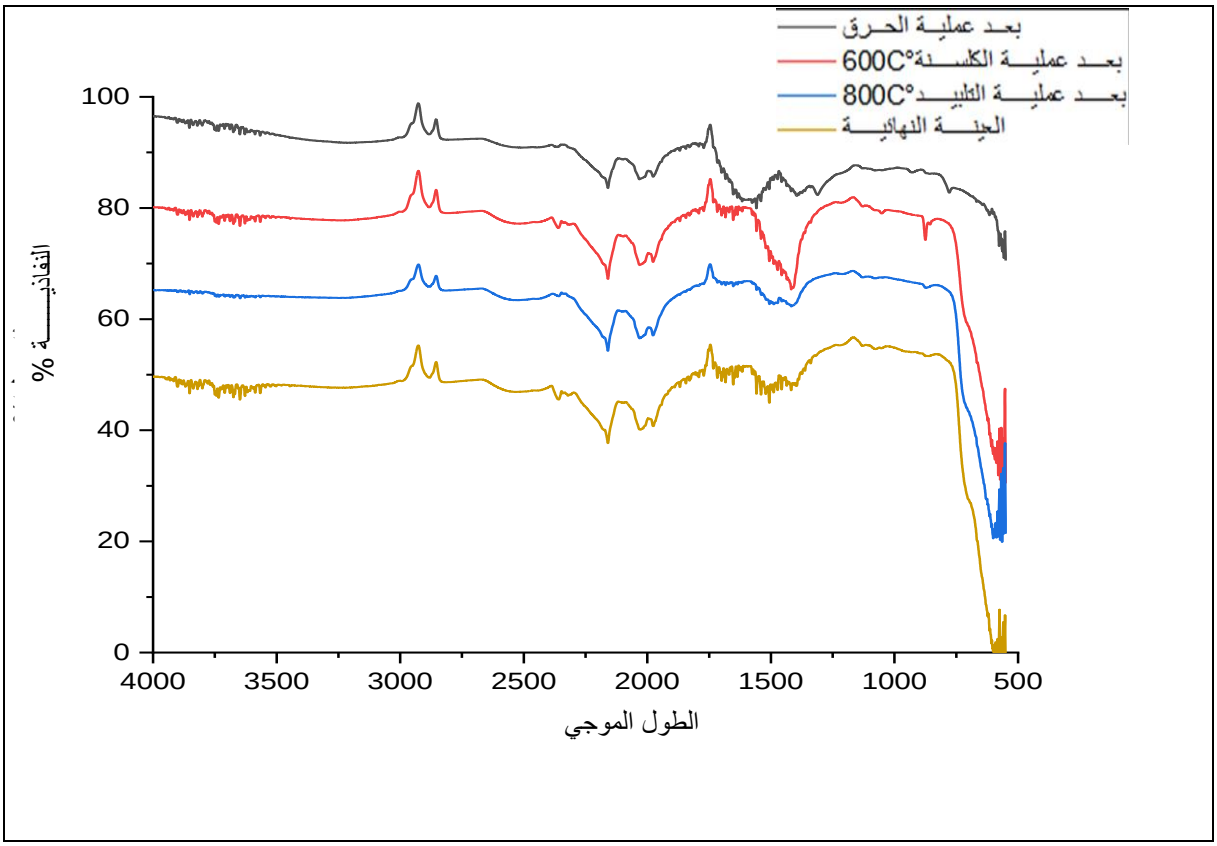
الشكل(III-33): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

وفق مجالات حيث ان اي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة و عليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع دراسة خصائص الروابط الكيميائية بين العناصر المركب البلوري المدروس و يتم ذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي نحصل على الطيف FT-IR للمركب المدروس الموضح في الاشكال ادناه ويتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الاشعة تحت الحمراء و بالتالي استنتاج الرابطة الكيميائية ، كما يوضحه الجدول (III-33) نوع الرابطة و التردد الموافق لها.

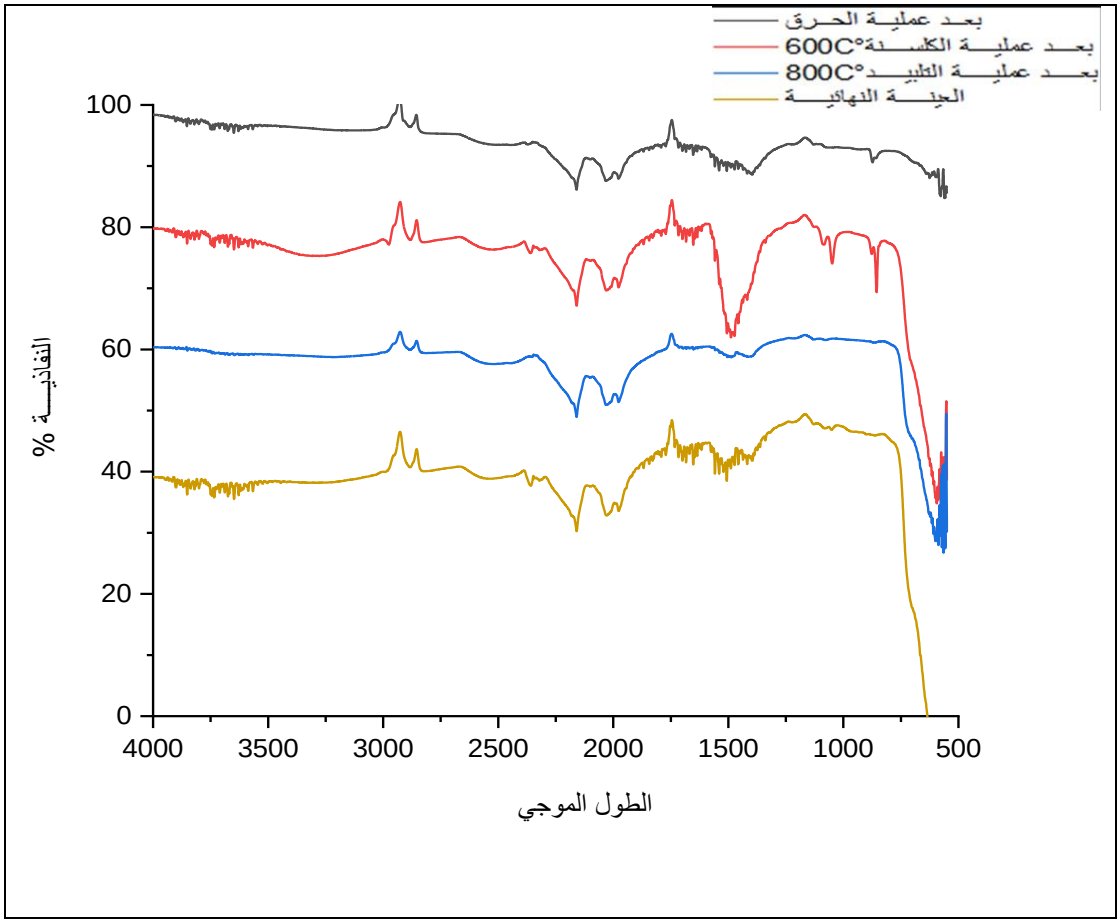
III -9- منحنيات مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$:



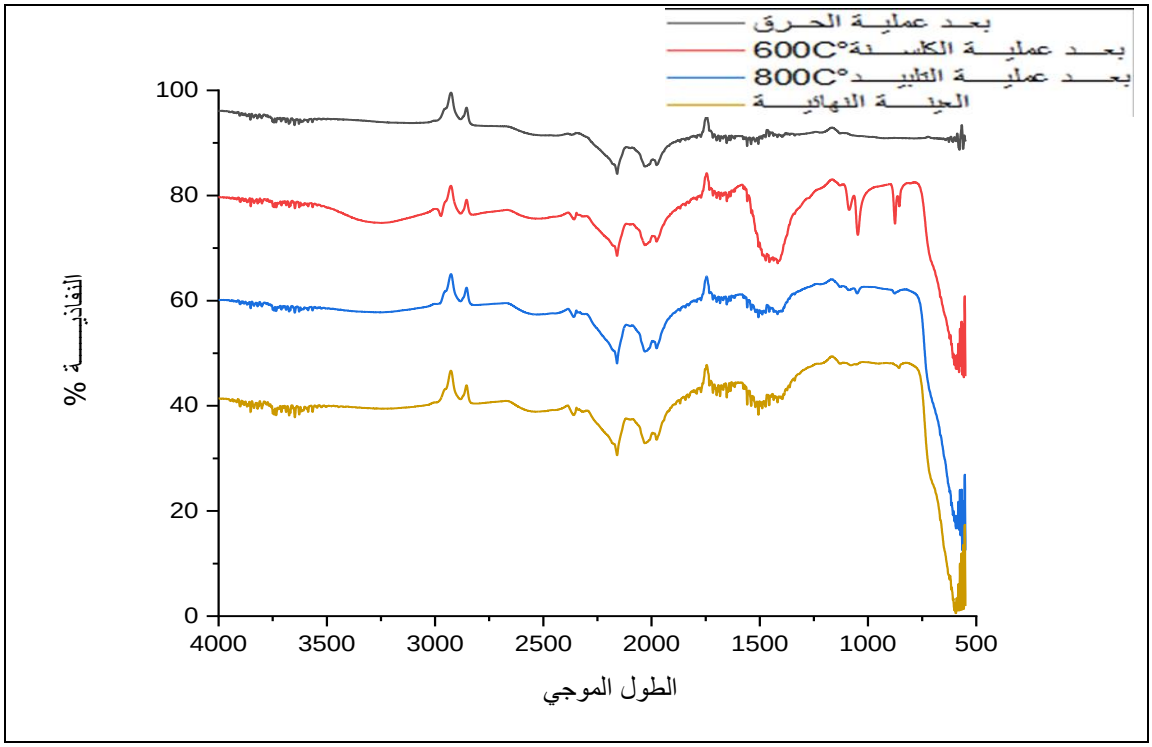
الشكل (III-34): أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X=0.05.



الشكل(III-35):أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند X = 0.10.



الشكل(III-36): أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.15.



الشكل(III-36): أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ عند x=0.20.

III -10- جدول مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمركبات $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$:

الجدول (13-III) يمثل القمم المتحصل عليها من دراسة المركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ بواسطة الاشعة تحت الحمراء وهذا لمعرفة الروابط الكيميائية الموجودة في المركب بعد كل عملية مع تغيرفي نسبة التطعيم x.

الجدول (37-III): الروابط الكيميائية للمركب $(Ca_{1-x}Gd_x)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء.

		2160 (cm^{-1})	2024 (cm^{-1})	1970 (cm^{-1})	1448 (cm^{-1})	1046 (cm^{-1})	873 (cm^{-1})	580 (cm^{-1})
	روابط الكيميائية / نسبة التطعيم	C≡C	C=C	C=C=C	C-N	C=O	N-H	Fe-O
ما بعد الحرق	5%	X	X	X	X			X
	10%	X	X	X				X
	15%	X	X	X			X	X
	20%	X	X	X				X
مابعدالكلسنة	5%	X	X	X	X		X	X
	10%	X	X	X			X	X
	15%	X	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X	X
مابعد التلبيد الأول	5%	X	X	X				X
	10%	X	X	X				X
	15%	X	X	X				X
	20%	X	X	X				X
العينة النهائية	5%	X	X	X				X
	10%	X	X	X				X
	15%	X	X	X				X
	20%	X	X	X				X

إنطلاقا من الشكل (37-III) نلاحظ أن :

مرحلة الحرق: نلاحظ ظهور رابطة C-N في التطعيم5% وعدم ضهورها في نسبة التطعيم % [20-10] اما الرابطة N-H فظهرت في نسبة التطعيم % 15 بإضافة إلى ظهور الرابطةُFe-O.

مرحلة الكلسنة: ظهور روابط كيميائية C=O في نسبة التطعيم15%20% وظهور أيضا N-H في جميع النسب وبقاء ظهور رابطةC-N في نسب التطعيم % [20، 15، 5] بإضافة إلى زيادة في نسبة امتصاص الرابطFe-O .

مرحلة التلبيد الأول: اختفاء لكل من الروابط C-N و C=O N-H و هذا دليل على تفاعل المركبات الاولية بالإضافة الى زيادة في نسبة تواجد الرابطة Fe-O.

العينة النهائية: إخفاء كل من الروابط الكيمائية N-H وC-N وC=O ، وبقاء تشكل الروابط ثلاثية والثنائية للكربون لأن درجة الحرارة غير كافية لتفكيك الروابط الكربونية بالإضافة الى تواجد الرابطة Fe-O بنسبة كبيرة.

خلاصة:

تتمحور الدراسة في هذا الفصل حول تحضير عينات من المركب $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ (x=0,0.05,0.10,0.15,0.20) والمطعم ب Gd ثم دراستها بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المساحيق، و لقد تمكنا من التعرف على الوسائط البنيوية لهذا المركب المدروس وأنه يحتوي على طورين وذلك بعد معالجة النتائج المتحصل عليها بواسطة برنامج " Rex powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة Rietveld للتحسين.

وتمكنا أيضا من ملاحظة الروابط الكيميائية مثل C≡C، C=C، C=C=C وهذا بعد تعريضها للأشعة تحت الحمراء، كما استخلصنا أنه كلما زادت نسبة التطعيم نقصت ثوابت الشبكة ونقصان في الحجم وهذا راجع إلى الفرق بين نصف القطر الأيوني لكل من الكالسيوم والجادولينيوم.

قائمة المراجع

[1]https://arabicedition.nature.com/journal/2014/02/505602a علم البلوريات اسرار الذرية 01/04/2021

[2]T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, "A windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum", proceedings of the seventh european powder diffraction conference (epdic 7), Barcelona, Spain (2000)118-123.

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

[4]https://arabian- chemistry.com/Sol-gel-process/.01/05/2021.

[5] ش. خضير، و.حميداتو، "دراسة البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت $La_{1-X}Ba_XFeO_3$ من أجل X=0,0.1,0.2. مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2020.

[6] https://ar.wikipedia.org/wiki/ثنائي-أمين-الإيثيلين-رباعي-حمض-الأسيتيك.07/06/2021.

[7] https:// https: ar.wikipedia.org/wiki Pedia/ إيثلين غليكول7/6/2021.

[8] ف. أ. حسين قادر، ف. م طعمة عباس، "تحضير المركب $(Ba_{1-x}\ Sr_x\ TiO_3)$ النانوي بطريقة الصول- جل ودراسة خصائصه التركيبية"، مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 29 العدد (1)عام 2016.

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

[10] م.خضير،"دراسة القنوات المحتملة للنقل الايوني للأنيونات O^{-2} في المركب، $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$، مذكرة ماستر،جامعة الوادي (2018).

[11] https://ar.wikipedia.org /معالجة الحرارية3/6/2021.

[12]J.Benard, "Metallurgie generale",Ed-Masson et cie, P538,(1969).

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

خلاصة عامة

الخلاصة العامة

بسبب التطور التكنولوجي أصبح علم البلورات من أهم العلوم لدراسة البنى البلورية، وهذا ما ساعد العلماء على اكتشاف تقنيات تجريبية للكشف على هذه البنى ومن أهمها تقنية انعراج الأشعة السينية، وأيضا تطور آليات البرمجة في جهاز الكمبيوتر حيث أصبح بإمكان محاكاة البنيات البلورية بعدة برامج من بينها البرنامج الذي أستخدم في هذه الدراسة ألا وهو."Rex Powder Diffraction "

في هذه الدراسة تم التطرق الي كل ما يحيط بهذا العمل. بداية من الاختيار الأمثل للمواد في التركيب الالكتروليت خلية الوقود الأكسيد الصلب SOFC التي لها طبيعة مسامية، فقد تم دراسة البنى التي تفى بالغرض ألا وهي مركبات البرانمليريت، ومنه المركب الذي هو قيد الدراسة $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$المطعم ب Gdفي موقع Ca المنبثق عن العائلة البروفسكيتية، فقد تم تقديم في هذه دراسة لمحة عامة عن بنيات البرانمليريت حيث أثبتت الأبحاث أن أطوارالبراونمليريت تتبلور في إحدى المجموعات الفضائية التالية .Imma, Pnma,I 2mb

وأيضا قد تم تعرف على الأشعة السينية وذلك بتقديم لمحة عامة حولها ونبذة تاريخية عنها ومعرفة طبيعتها وخصائصها وطريقة إنتاجها والأطياف المميزة لها وبعض طرق التجريبية لانعراجها من البلورات الصلبة بنوعيه أحادية وعلى المساحيق التي أعتمدت في هذه الدراسة وبعض كاشفات الأشعة السينية، وكذلك تم التعرف على مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومعرفة مبدأ عملها وجهازها التي بفضلها يتم الكشف على الروابط الكيميائية للمركب البلوري.

ففي البداية تم تحضير عينات من المركب $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ المطعم ب Gdفي مواقع Ca بنسب مختلفة X= [0,20] بطريقة محلول –هلام والتي بعد ذلك وضعت هذه العينات في جهاز الانعراج الالي لتتبع بعدها بمعالجة البيانات وذلك بإستخدام طريقة "Rietveld" لتحسين نتائج المخططات المتحصل عليها من جهاز الإنعراج للحصول على تطابق بين المنحنيات النظرية والتجريبية. وقد تم الوصول الي ان المركب المدروس يحتوي طورين يتبلوران في نفس الزمرة Pnmaمع اختلاف في ثابت الشبكة b، وايضا تم تسجيل تغير في ثوابت الشبكية a وb مع انخفاض متواصل للثابت b مع زيادة نسبة التطعيم بالجادلينيوم وهذا راجع الي فرق بين نصف القطر الايوني للعنصر Ca و Gd.

و قد تم تشخيص المركب المدروس $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ المطعم ب Gdفي موقع Caبإستعمال طريقة المطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، حيث بينت النتائج بأن المركب يحتوي على الرابطة الثلاثية والثنائية نظرا لتواجدها بعد كل عملية و في كل نسب التطعيم و ايضا ظهور الروابط N-H و-C-N وC=O

بعد عملية الحرق والكلسنة و اختفاءها بعد مرحلة التلبيد الأول والعينة النهائية وهذا دليل على تفاعل المركبات الأولية ، و عدم ظهوره في التلبيد الأول و العينة النهائية هذا راجع لدرجة الحرارة التي لها تأثير على روابط الكيميائية حيث عند وصولها الي درجة معينة تبدأ بتفكيك الروابط و اختفاءها و هذا ما لوحظ في هذه الدراسة .

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مركب البراونمليريت ذو الصيغة الكيميائية $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ و بنسب تطعيم (x=0,0.05,0.10,0.15,0.20) بطريقة محلول – هلام ودراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية له. بينت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء أن كل روابط النترات تختفي بعد مرحلة التلبيد. أما تحسين نتائج انعراج الأشعة السينية باستخدام البرنامج"Rex Powder diffraction" المعتمد على طريقة "Rietveld" للتحسين بينت أن المركب يحتوي على طورين. يتبلوران في نفس الزمرة الفضائية pnma مع اختلاف في ثابت الشبكة b . تم أيضا تسجيل تغير في ثوابت الشبكة a وc مع انخفاض متواصل للثابت b مع زيادة نسبة التطعيم بالجادولينيوم.

الكلمات المفتاحية: البراونمليريت، طريقة محلول – هلام

Résumé

L'objectif de cette étude est de préparer la formule chimique brownmillerite $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0,9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$ les composes qui ont avec des taux du dopage (x=0,0.05, 0.10, 0.15, 0.20) par la méthode sol-gel et étudier l'effet de ce dopage sur ses propriétés structurales. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont montré que toutes les liaisons nitrate disparaissent après la phase de frittage. Quant à l'amélioration des résultats de diffraction des rayons X en utilisant le programme " Rex Powder diffraction ", basée sur la méthode d'affineme " Rietveld", a été montré que le composé contient deux phases. Ils cristallisent dans le même groupe d'espace pnma avec une différence dans la constante de réseau b. Un changement a également été enregistré dans les constantes du réseau a et c avec une diminution continue de la constante b, avec une augmentation du taux de dopage au gadolinium.

Les mots-clés: brownmillerite, méthode solution-gel, $(Ca_{1-X}Gd_X)_{0,9}Sr_{0.1}FeO_{2.5+\delta}$, Méthode " Rietveld", les rayons infrarouges.