

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

صبتي لينا

الموضوع

### تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.5+\delta}$

نوقشت يوم: 2019-06-22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

مناقشا

مؤطرا

أستاذ محاضر ب

أستاذ محاضر أ

أستاذ مساعد أ

مفتاح نسيمة

محبوب محمد الصادق

ريحية غاني

الموسم الجامعي: 2019/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## الاعتذار من أخطاءنا

أهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي: إلى حكمتي .. و علسي، إلى أدبي .. و حلسي، إلى ينبوع الصبر

و التفاؤل و الأمل إلى كل من في الوجود بعد الله و رسوله أمي الغالية

إلى من لم تبخل علي بالدعاء يوما جدتي الغالية "هنية"

حفظهما الله و أطال في عمرهما.

إلى الذين تقاسموا معي عبء الحياة أخواتي: صبرينة، حنين، تقى و إلى زهرة العائلة "شام شهرزاد".

إلى عسي "عبد العزيز".

إلى خطيبي "أمن".

إلى صديقتي الغالية "هدى" رحمها و غمرها الله برحمته الواسعة.

إلى من تدوقت معهم أجمل اللحظات إلى من سأفتقدهم و أتمنى أن يفتقدوني

إلى رفيقات دربي في مشواري الجامعي (فاضل سارة، نيد مریم).

إلى كل من ساهم في هذا الإنجاز إلى كل من علّمني حرفاً أساتذتي الكرماء.

إلى كل الأقارب و الأصدقاء بعيد أو قريب (زوليخة، سندس، جهاد، آمنه،....).



## فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
I	اهداء.....
II	شكر و تقدير.....
III	فهرس المحتويات.....
VI	فهرس الأشكال.....
IX	فهرس الجداول.....
X	فهرس الرموز.....
1	<b>مقدمة عامة</b> .....
04	مراجع المقدمة.....
<b>الجانب النظري</b>	
<b>الفصل الأول: مركبات البرونمليريت و تطبيقاتها</b>	
03	1-1- مقدمة.....
03	2-1- خلايا الوقود الأكسيد الصلب.....
03	1-2-1- لمحة تاريخية.....
03	2-2-1- تعريف.....
04	3-2-1- مبدأ العمل.....
05	3-1- بنية البروفسكيت.....
05	1-3-1- لمحة تاريخية عن بنية البروفسكيت.....
06	2-3-1- وصف بنية البروفسكيت.....
07	3-3-1- أنواع بنية البروفسكيت.....
07	1-3-3-1- بنيات بروفسكيتية بسيطة.....
07	2-3-3-1- بنيات بروفسكيتية معقدة.....
08	4-3-1- إستقرار بنية البروفسكيت.....
08	1-4-3-1- معامل التحمل (Le facteur de tolérance).....
09	2-4-3-1- فعل يان- تيلر (L'effet Jahn - Teller).....
11	3-4-3-1- تصنيف glazer.....
11	5-3-1- الخصائص الفيزيائية للبروفسكيت والتطبيقات الممكنة له.....
12	6-3-1- المشتقات البروفسكيتية.....
14	4-1- بنية البرونمليريت.....
14	1-4-1- لمحة تاريخية عن بنية البرونمليريت.....
16	2-4-1- وصف بنية البرونمليريت.....
16	3-4-1- الخصائص الفيزيائية لمركبات البرونمليريت.....
18	4-4-1- الناقلية الأيونية.....
19	5-1- خلاصة الفصل.....
20	6-1- قائمة مراجع الفصل الأول.....
<b>الفصل الثاني : تقنية إنعراج الأشعة السينية</b>	
24	1-2- مقدمة.....
24	2-2- لمحة تاريخية.....
25	3-2- الأشعة السينية.....
25	1-3-2- طبيعة الأشعة السينية.....

27	..... 4-2 توليد و آليات إنبعاث الأشعة السينية
27	..... 1-4-2 مبدأ عمل جهاز توليد الأشعة السينية
29	..... 2-4-2 آليات إنبعاث الأشعة السينية من المادة
30	..... 1-2-4-2 طيف الأشعة السينية المستمر
30	..... 2-2-4-2 طيف الأشعة السينية المميزة
32	..... 5-2 استخدام الأشعة السينية في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة
32	..... 1-5-2 مفهوم الحيود ( الإنعراج ) الأشعة السينية
33	..... 2-5-2 قانون براغ (Bragg Law)
34	..... 3-5-2 المستويات الشبكية
35	..... 4-5-2 قواعد الإختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة
35	..... 6-2 الطرق التجريبية لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية
35	..... 1-6-2 الإنعراج من البلورات الأحادية
36	..... 1-1-6-2 طريقة فون لاوي ( Von Laue Law )
37	..... 2-1-6-2 طريقة البلورة الدوارة
37	..... 2-6-2 الإنعراج من المساحيق
38	..... 1-2-6-2 آلية ديبياي- شيرر
39	..... 2-2-6-2 جهاز الإنعراج الآلي
39	..... 7-2 خلاصة الفصل
40	..... 8-2 مراجع الفصل الثاني

### الجزء العملي

#### الفصل الثالث: تحضير ودراسة الخواص البلورية للمركب $SrFeO_{2.5+\delta}$

45	..... 1-3 مقدمة
45	..... 2-3 الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينة
45	..... 1-2-3 طريقة المحلول الصلب التقليدية (Solution Solide)
45	..... 1-1-2-3 مرحلة الخلط و السحق
45	..... 2-1-2-3 مرحلة الكلسنة
46	..... 2-2-3 طريقة محلول هلام (Sol-Gel)
46	..... 3-3 تحضير العينات (المساحيق)
46	..... 1-3-3 طريقة المحلول الصلب التقليدية (Solution Solide)
48	..... 2-3-3 طريقة محلول-هلام (Sol-Gel)
48	..... 1-2-3-3 طريقة محلول هلام بالأكاسيد
50	..... 2-2-3-3 طريقة محلول هلام بالنترات
51	..... 3-3-3 الكلسنة
51	..... 4-3-3 التلييد
52	..... 5-3-3 تشكيل الأقراص
52	..... 4-3 النتائج و مناقشتها
52	..... 1-4-3 تسجيل البيانات باستخدام جهاز الإنعراج الآلي
53	..... 2-4-3 تحضير العينة لإجراء قياس بواسطة حيود الأشعة السينية
55	..... 2-4-3 معالجة البيانات
55	..... 1-2-4-3 معالجة البيانات باستعمال البطاقات المرجعية (ASTM)
62	..... 2-2-4-3 معالجة البيانات باستعمال برنامج MAUD
64	..... 1-2-2-4-3 التحسين بطريقة Rietveld
68	..... 3-4-3 وصف البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.8}$

## فهرس المحتويات

---

72	.....	3-5- خلاصة الفصل
73	.....	3-6- مراجع الفصل الثالث
74	.....	خاتمة عامة
76	.....	الملاحق
82	.....	مراجع الملاحق
83	.....	ملخص
83	.....	Résumé

الصفحة	عنوان الشكل الفصل الأول	ترتيب الشكل
04	أشكال بطارية الأكسيد الصلب.	(1-1)
04	يوضح مبدأ عمل خلية وقود الأكسيد الصلب.	(2-1)
05	يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X2 في خلية الوحدة للبروفسكيت .	(3-1)
06	يوضح تشكل بنية البروفسكيت المثالية ABO3.	(4-1)
07	بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البروفسكيت.	(5-1)
08	أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة ABO3.	(6-1)
09	تشوهات بنية البروفسكيت.	(7-1)
10	إنقسام الطبقة الالكترونية d3 للكاثيون B بتأثير يان- تيلر J-T 21.	(8-1)
10	تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان- تيلر من خلال (a) الإستطالة و (b) الضغط.	(9-1)
11	مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة.	(10-1)
13	مشتقات البنية البروفسكيتية.	(11-1)
14	إشتقاق بنية البرونمليريت ABO2.5 عن طريق وجود شواغر أكسجين في المتجه Cub110 لبنية البروفسكيت.	(12-1)
15	بنية البرونمليريت ABO2.5 27.	(13-1)
15	الزمر الفضائية الممكنة للبرونمليريت.	(14-1)
16	نموذج يوضح متعددات السطوح الموجودة في بنية البرونمليريت.	(15-1)
17	وصف تخطيطي مبسط يوضح إنتقال المادة من: (a) فيرومغناطيسية إلى (b) بارامغناطيسية.	(16-1)
18	شكل توضيحي لأماكن عبور أيونات الأكسجين (O-2) في البرونمليريت.	(17-1)
	<b>الفصل الثاني</b>	
25	العالم رونتجين وصورة يد زوجته.	(1-2)
26	طيف الموجات الكهرومغناطيسية .	(2-2)
28	صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية.	(3-2)
29	التأثيرات المختلفة الناتجة عن مرور الأشعة السينية عبر المادة.	(4-2)
29	يوضح إنبعاث الضوء من الذرة .	(5-2)
30	رسم تخطيطي يمثل إنطلاق الأشعة السينية المستمرة عند إنحراف الإلكترون المعجل عن مساره.	(6-2)
31	إنتاج الأشعة السينية المميزة عند إنتقال إلكترون من المدارات البعيدة عن النواة ليملاً فجوة التي تركها الإلكترون المطرود.	(7-2)
32	يوضح التوزيع الطيفي للأشعة السينية المكون من الطيفين المستمر والمميز .	(8-2)
33	رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية.	(9-2)
34	يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة والمسافات الشبكية dhkl المحسوبة.	(10-2)
36	التركيب التجريبي لحبيود الأشعة السينية طبقاً لطريقة لاوي.	(11-2)
36	حبيود لاوي في (أ) نمط الأشعة النافذة، (ب) نمط الأشعة المرتدة بالانعكاس و (ج) نموذج تداخل أشعة نافذة.	(12-2)
37	آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة.	(13-2)
38	التوجيه الأفضل للحبيبات.	(14-2)
38	رسم توضيحي لطريقة ديباي-شيرر.	(15-2)
39	التركيب التجريبي لجهاز الإنعراج الآلي.	(16-2)

الفصل الثالث

- (1-3) خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بالطريقة الصلبة، تمت معالجة العينة عند درجة حرارة  $1000^{\circ}C$  مرة واحدة.
- (2-3) خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بطريقة محلول-هلام بالأكاسيد.
- (3-3) خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بطريقة محلول-هلام بالنترات.
- (4-3) مخطط المعالجات الحرارية التي تخضع لها العينات في مرحلة الكلسنة والتلييد.
- (5-3) مرحلة تشكيل الأقراص.
- (6-3) جهاز الإنعراج الآلي من نوع PROTO AXRD.
- (7-3) أدوات تحضير عينة قياس XRD.
- (8-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة المحلول الصلب عند عدة معالجات حرارية.
- (9-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة محلول-هلام بالأكاسيد عند عدة معالجات حرارية.
- (10-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند عدة معالجات حرارية.
- (11-3) طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $1000^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (معالجة واحدة).
- (12-3) طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $700^{\circ}C$  لمدة 10 ساعات (معالجة واحدة).
- (13-3) طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $700^{\circ}C$  لمدة 10 ساعات (معالجة واحدة).
- (14-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $1200^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (4 و 5 معالجات على التوالي).
- (15-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $800^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$  على التوالي مدة 10 ساعات (معالجتين على التوالي).
- (16-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $800^{\circ}C$  لمدة 10 ساعات (2 و 3 و 4 معالجات).
- (17-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 4 مرات عند  $1200^{\circ}C$  بطريقة المحلول الصلب.
- (18-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $800^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$  بطريقة محلول هلام بالأكاسيد.
- (19-3) طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $800^{\circ}C$  و بطريقة محلول هلام بالنترات.
- (20-3) المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول الصلب.
- (21-3) المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول هلام بالأكاسيد.
- (22-3) المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول هلام بالنترات.
- (23-3) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .
- (24-3) شكل خلية الوحدة الإصطلاحية في المستوي (ac).
- (25-3) البنية البلورية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .
- (26-3) مظهر جانبي لشكل ثماني الوجوه لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في

- الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .
- 71 شكل ثمانى الوجوه فى خلية الوحدة الإصطلاحية فى المستوى (ac). (27-3)
- 71 شكل ثمانيات الوجوه المتشكلة للمركب  $SrFeO_{2.8}$  فى الزمرة  $Fm\bar{3}c$ . (28-3)
- 72 شكل المجسمات ثمانية الأسطح داخل الخلية الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  فى الزمرة  $Fm\bar{3}c$  فى مظهر جانبي. (29-3)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	<b>الفصل الأول</b>	
07	أنماط أكاسيد البروفسكيت.	(1-1)
09	معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية	(2-1)
12	خواص بعض مركبات البروفسكيت والتطبيقات الممكنة لها	(3-1)
	<b>الفصل الثاني</b>	
32	الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX	(1-2)
35	قواعد الاختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة	(2-2)
	<b>الفصل الثالث</b>	
55	معلومات خاصة بالمركب المرجعي	(1-3)
59	مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $1200^{\circ}C$	(2-3)
60	مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $800^{\circ}C$	(3-3)
60	مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $800^{\circ}C$	(4-3)
61	القيم التجريبية المحسوبة لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $1200^{\circ}C$	(5-3)
61	القيم التجريبية المحسوبة لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $800^{\circ}C$	(6-3)
62	القيم التجريبية المحسوبة لعينة $SrFeO_{2.8}$ عند درجة حرارة $800^{\circ}C$	(7-3)
64	قيم الوسائط النظرية الخاصة ب ( $Sr_{1.8064}Fe_{1.0}$ ).	(8-3)
65	قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(9-3)
65	مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(10-3)
66	قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(11-3)
66	مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(12-3)
67	قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(13-3)
67	مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة $Fm\bar{3}c$	(14-3)
70	العدد التناسقي لذرات المركب المدروس	(15-)
70	بعض المسافات للمركب المدروس	(16-3)
70	بعض الزوايا بين ذرات المركب المدروس	(17-3)

## قائمة الرموز

أحد وسائط الشبكة البلورية [A°].	a
كاتيون .	A
أحد وسائط الشبكة البلورية [A°].	b
كاتيون .	B
أحد وسائط الشبكة البلورية [A°].	c
سرعة الضوء في الفراغ.	C
عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع .	d
المسافة البينية بين مستويات الشبكة البلورية [A°].	$d_{hkl}$
مدار في الطبقة 3d.	$d_z^2$
مدار في الطبقة 3d.	$d_{x^2-y^2}$
شحنة إلكترون $e = 1.602 \times 10^{-19} c$ .	$e^-$
طاقة الفوتون [ev] .	E
مستوي طاقي .	$E_g$
عصابة التكافؤ .	$E_v$
ثابت بلانك $h = 6.62 \times 10^{-34} [j.s]$ .	h
شدة الإشعاع [U.A].	I
كثافة التيار الكهربائي [A/m <sup>2</sup> ].	$J_C$
الطبقات ذات الرتبة 1 في الذرة وكذلك يمثل ثابت شرر.	K
الطبقة ذات الرتبة 2 في الذرة.	L
الطبقة ذات الرتبة 3 في الذرة.	M
عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .	n
الطبقات ذات الرتبة n ( عدد نقاط الرسم البياني ) .	N
نصف قطر الأيون A [A°] .	$r_A$
نصف قطر الأيون B [A°] .	$r_B$
نصف قطر الأيون O [A°] .	$r_O$
نصف قطر فيلم ديبياي شرر .	R
يمثل القيمة المتوقعة لقيمة الوزن $R_{wp}$ .	$R_{exp}$
عامل شكل الإنعراج .	$R_p$
أحد عوامل الثقة و يسمى عامل الوزن.	$R_{wp}$
المسافة بين خطين متتاليين في فيلم ديبياي شرر (nm) .	s
معامل التحمل " معامل غولدشميت " .	t
درجة الحرارة [°C] .	T
مستوي طاقي .	$T_{2g}$
عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي .	$U_{iso}$
حجم الخلية الأساسية [Å <sup>3</sup> ].	V
فرق الكمون [eV].	V
الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	x
أنيون .	X
الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	y
الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية .	z

## الحروف اللاتينية

$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية [A°].
$\nu$	تردد الموجة [Hz].
$\alpha$	الزاوية بين b و c ثوابت الشبكة البلورية [°].
$\beta$	الزاوية بين a و c ثوابت الشبكة البلورية [°].
$\gamma$	الزاوية بين a و b ثوابت الشبكة البلورية [°].
$\delta$	الفرق في المسير بين شعاعين، النقص في الأكسجين.
$\theta$	زاوية الإنعراج لبراغ [°].

## المؤشرات (الدالات)

hkl	قرائن ميلر.
Rayons-X	الأشعة السينية.

## الإختصارات

A.S.T.M	الجمعية الأمريكية لإختيار المواد.
N	النترات.
OX	الأكاسيد.
RAM	ذاكرة الوصول العشوائي.
RX	الأشعة السينية.
R.X.D	إنعراج الأشعة السينية.
SG	محلول- هلام.
Sig	معامل التوافق أو معامل وجود التطابق.
SOFC	خلية الوقود ذات الأكسيد الصلب.
SS	المحلول الصلب.
TMI	أيونات المعادن الإنتقالية.

# مقدمة عامة

إن تسارع نضوب مصادر الطاقة التقليدية و الزيادة المستمرة في حاجة البشرية للطاقة أدى إلى تكوين قناعة عامة بأن العلم و التكنولوجيا لابد و أن يجدا مصادر جديدة للطاقة أكثر ديمومة و أقل تلوثا من المعتمدة حاليا (مصادر الطاقة الأحفورية) [2,1].

لذلك وجهت و سخرت كل البحوث إلى مجال الطاقات المتجددة و جدوا أن خلايا الوقود من أفضل المصادر في هذا المجال التي تخدم التكنولوجيا في العصر الحديث نظرا لإستعمالها للهيدروجين و الأكسجين اللذان يتواجدان بنسبة كبيرة في الطبيعة، بالإضافة إلى حفاظها على سلامة البيئة، و هذا يتجلى في عدم بعثها للغازات السامة كغازي أول و ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ,  $CO$ ). و من أهم هذه الخلايا خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي تتميز بأنها تعتمد على الإلكتروليت الصلب المتكون من مركبات سيراميكية قوية غير مسامية، و تتميز أيضا بكفاءتها العالية في إنتاج الطاقة إذ تقدر ب 70%. إلا أن أكبر مساوئها هو درجة حرارة تشغيلها العالية و التي تصل إلى 1000 درجة مئوية مما يؤدي إلى طول فترة الإقلاع، و لهذا السبب تتطلب إستخدام مواد باهظة الثمن لتصنيعها كالخزف و السيراميك، و بمعالجة هذا الإشكال سيخفض من تكلفة الخلايا و يضمن إعتماها على المدى الطويل [4,3].

فكل هذه الاسباب أدت إلى البحث في مواد تصنيع الإلكتروليت الذي يملك بنية ذو طبيعة مسامية و ذات ناقلية أيونية عالية في درجات حرارة معتدلة، فكان التقدم العلمي الهائل الذي شهده علم البلورات وخصوصا الأشعة السينية الفضل في تحقيق هذه الغاية من خلال التعرف على التركيب البلوري، الخصائص الكيميائية و الفيزيائية المميزة للمواد البلورية [6,5].

من بين الأكاسيد التي تظهر ناقلية أيونية للأكسجين في درجات حرارة معتدلة مشتقات بنية البروفسكيت وهي مركبات البرونمليريت. فالمركب  $SrFeO_{2.5}$  و مشتقاته يعتبر من ضمن مركبات البرونمليريت و الذي سيتم عرضه في هذه المذكرة من أجل تحديد بنيته البلورية و دراسة التغيرات الطارئة على هذه البنية تحت تأثير الحرارة باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق و ذلك باستعمال برنامج محاكاة يدعى "MAUD" الذي يعتمد على طريقة التحسين ل "Rietveld". سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول متتالية:

الفصل الأول: سيتم التطرق في هذا الفصل إلى عموميات حول مركبات البرونمليريت و تطبيقاتها، بداية التعرف على خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC) إلى مفهومها و مبدأ عملها، ليتم التعرف على بنية البروفسكيت و ذلك بإعطاء لمحة تاريخية و الوصف العام لها، و كذلك دراسة العوامل التي تتحكم في إستقرارها، و سيتم التعرف على خصائصها و تطبيقاتها و يليها المشتقات البروفسكيتية. ثم يتم التعقيب على بنية البرونمليريت و خصائصها الفيزيائية، و نختم بإعطاء لمحة عن الناقلية الأيونية لهذه المركبات.

الفصل الثاني: سنتطرق في هذا الفصل إلى تقنية انعراج الأشعة السينية، نبدأ أولا بلمحة تاريخية حول الأشعة السينية ثم التعرف على طبيعتها و طريقة إنتاجها و الأطياف المميزة لها، ثم ننتقل إلى نظرية الإنعراج مفهومه و شروط حدوثه و نختم ببعض الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية و من أهمها البلورات الأحادية و المساحيق.

الفصل الثالث: و سنتطرق في هذا الفصل إلى تحضير و دراسة الخواص البلورية لعينة من مركب  $SrFeO_{2.5+\delta}$  على هيئة مسحوق و ذلك بطريقة المحلول الصلب و طريقة محلول-هلام بالأكاسيد و طريقة محلول-هلام بالنترات. ثم آلية تسجيل بيانات نتائج إنعراج الأشعة السينية على العينة المدروسة بإستخدام

جهاز الإنعراج الآلي. و يليها تحديد البنية البلورية للمركب المذكور آنفا و ذلك بإستعمال برنامج "MAUD" و هذا بالإستعانة بطريقة التحسين ل "Rietveld" و من ثم يتم رسم البنية البلورية بواسطة برنامج "BS-1.80beta" برنامج خاص برسم البنى البلورية.

و في الأخير سنختم بإعطاء خاتمة عامة حول هذا الموضوع.

## مراجع المقدمة

- [1] س. عياش، " تكنولوجيا الطاقة البديلة" ، سلسلة كتب شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة و الفنون و الآداب، الكويت، (1978).
- [2] ع. الشياح، "دراسة محطة هجينة لتوليد الطاقة من الكتلة الحيوية و الطاقة الشمسية"، كلية الهندسة الميكانيكية و الكهرباء، جامعة دمشق، (2011).
- [3] A. B. Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", University of Roma 'Tor Vergata', renewable and sustainable energy reviews 6, 433–455 (2002).
- [4] ف. قاسم الأمير، "حل مشكلة الطاقة هو التحدي الأكبر للبشرية في القرن الحادي و العشرين"، مؤسسة الغد للدراسات و النشر، بغداد (2005).
- [5] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر (2005).
- [6] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير و تحديد البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018).

# الجزء النظري

# الفصل الأول

مركبات البرونمليريت  
وتطبيقاتها

**1-1- مقدمة:**

تعتبر عملية الحصول على الطاقة اللازمة لتغطية المتطلبات البشرية مشكلة ثلاثية الجوانب: التكلفة- البيئية-الطاقة، لهذا يسعى العلماء والباحثون باستمرار لموازنتها و إيجاد أفضل الحلول والنتائج فيما بينها. وبعد جهود العلماء إكتشفوا خلايا الوقود وهي من أفضل تقنيات الطاقة المتجددة التي تخدم التكنولوجيا في وقتنا الحاضر والمستقبل، حيث تعددت أنواعها وأشكالها من بينها خلايا وقود ذات الكتروليت الأكاسيد الصلب (SOFC) وهي من أجود أنواع الخلايا كفاءة في إنتاج الطاقة، التي جذبت إهتمام الباحثين لتطويرها من أجل تشغيلها بنصف درجات الحرارة التي تعمل بها حالياً وبنفس الكفاءة، يكمن هذا التطور لهذا العمل البحثي في تطوير الإكتروليت. من بين الأكاسيد التي تظهر ناقلية أيونية للأوكسجين في درجات حرارة معتدلة مشتقات بنية البروفسكيت وهي مركبات البرونمليريت وكانت آخر المركبات المستعملة وتعتبر من أفضل العائلات من حيث وفرتها وخصائصها الفيزيائية المختلفة [2,1].

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى خلايا الوقود الأكسيد الصلب بداية بتعريفها ومبدأ عملها ، ثم التعرف على بنية البروفسكيت و البراونمليريت.

**1-2- خلايا الوقود الأكسيد الصلب:****1-2-1- لمحة تاريخية:**

في عام 1937م أجرى إميل باور "Emil Baur" وهو عالم سويسري وزميله باريس "H.Peris" تجربة خلية وقود مزودة بالإكتروليت من الأكسيد الصلب في درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ . وذلك بإستخدام مواد مثل الزركونيوم، الإيتريوم، السيريوم اللانثام و التنغستن، و واجهوا مشاكل التوصيلية الكهربائية و التفاعلات الكيميائية الثانوية غير المنضبطة، و شهد هذا الإكتشاف عدة بحوث و دراسات من أجل جعل هذه الخلية تعمل بشكل سليم إلى أن نجح باحثون في واستنجهاس "Westinghouse" بتشغيل خلية بإستخدام أكسيد الزركونيوم و أكسيد الكالسيوم بطريقة سليمة سنة 1962م [3].

**1-2-2- تعريف:**

خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) هي عبارة عن جهاز يولد الكهرباء بواسطة تفاعل كيميائي (نظام كهروكيميائي) و خالية تقريبا من مشاكل التآكل الناتج عن إستخدام المحاليل المائية. هي حالياً خلية الوقود ذات أعلى درجة حرارة للتشغيل حيث أنها تعمل بمجال ما بين  $(1000^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C})$ . حيث تسمح بالحصول على توصيلية أيونية كافية وكذلك التوليد المشترك للطاقة، يمكن أن تكون كفاءتها الإجمالية في تحويل الوقود إلى طاقة أكثر من 80%. تتطلب وقود واحد فقط  $(\text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4)$  و مؤكسد (الهواء,  $\text{O}_2$ ) ، بفضل هذه الأنظمة الكهروكيميائية يمكن أن يكون التلوث البيئي إنخفض بشكل ملحوظ. وتمتاز بأنها تعتمد على إكتروليت الصلب المتكون من مركبات سيراميكية غير مسامية ، يمكن تصميم وبناء خلايا الوقود على أساس العديد من تركيبات المواد للإكتروليت والأقطاب الكهربائية ، مما يفتح خيار أنواع الوقود المختلفة ، هناك الشكل المستوي والشكل الأنبوبي (الإسطواني)، من ناحية كفاءة خلية الوقود الأكسيد الصلب (SOFC) الشكل المستوي أفضل من الشكل الإسطواني بسبب إنخفاض الممانعة النسبية للشكل الأول [4-10].



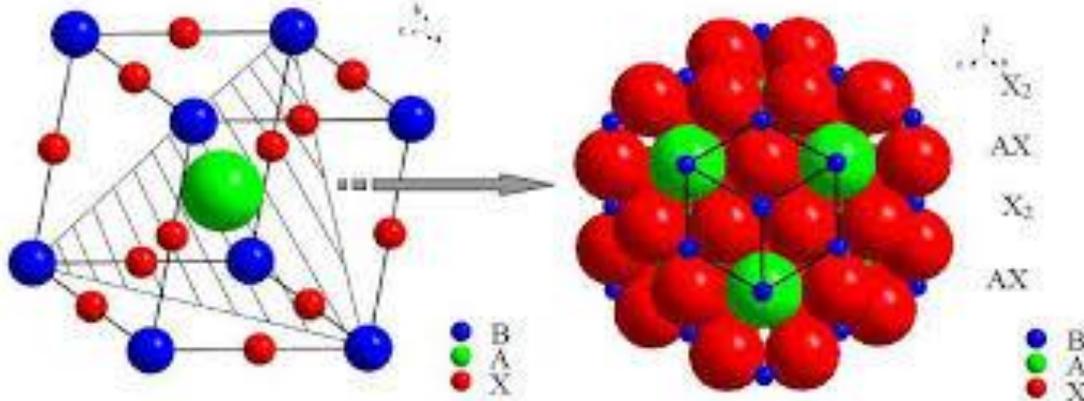
### 3-1- بنية البروفسكيت:

#### 1-3-1- لمحة تاريخية عن بنية البروفسكيت:

البروفسكيت (perovskit) تشكل واحدة من العائلات الرئيسية من أكاسيد بلورية. اخذت وصفها البنيوي من  $CaTiO_3$  أكسيد كالسيوم التيتانيوم المعدنية التي لديها بنية بلورية مماثلة. تم وصف هذا المعدن لأول مرة في عام 1839م في جبال الأورال من قبل الجيولوجي غوستاف روز (Gustav Ros) الذي أطلق عليها إسم Perovskit تكريما لعالم المعادن الروسي الكونت ليف أليكسيفيش فون بيروفسكي Lev (Von Perovski) (1856-1792).

إنتشر التركيب البلوري لبنية البروفسكيت لأول مرة عام 1945م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم من طرف عالم البلورات الإيرلندي ميغاو (Megaw) [16-13]، وفي النصف الثاني من القرن 20 وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات. تم إنتاج أول بروفسكيت من قبل غولدشميت "Goldschmidt" عام 1926 في جامعة أوصلو (Norvège) l'Université d'Oslo.

وصفت التركيبية البنيوية للبروفسكيت بالصيغة الكيميائية العامة  $ABX_3$  حيث تمثل A و B كاتيونات و X أنيون يمكن أن يكون ( $Br^-$ ،  $Cl^-$ ،  $F^-$ ،  $S^{2-}$ ،  $O^{2-}$ ). يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراسة (... ABCABC) (محكمة التراص) وتترافق هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و  $X_2$  [1]، كما هو موضح في الشكل (3-1).



الشكل (3-1): يوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و  $X_2$  في خلية الوحدة للبروفسكيت [16].

تعرض مواد البروفسكيت العديد من الخصائص المثيرة للإهتمام من الناحية التكنولوجية كالنواقل الفائقة، العزل الكهربائي و الناقلية الأيونية لأيونات الأكسجين أو الهيدروجين مثلا، و الفيروكهربائية. يمكن إعداد Perovskites في أشكال مختلفة مثل nanocrystalline، السائبة، والأفلام الرقيقة وقضبان تبعا لتطبيقاتها. وتشير التقديرات إلى أن أكثر من 50٪ من الحجم الأرضي يتكون من معادن البروفسكيت "perovskite" [18-16,2].

### 1-3-2- وصف بنية البروفسكيت :

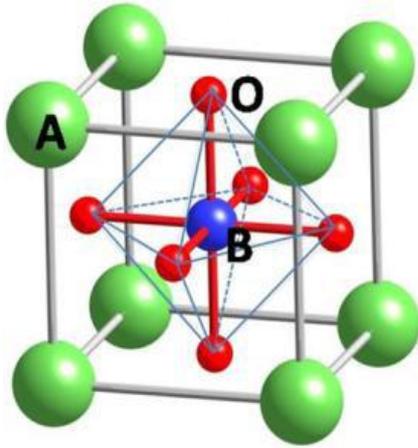
توصف البنية المثالية للبروفسكيت بالصيغة  $ABO_3$ ، ذات بنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية  $Pm3m$  و  $a_0 (\approx 4 \text{ \AA})$ . وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغر B الذي يمثل فلز رباعي أو خماسي التكافؤ (مشحون ايجابا) موجود في بنية ثماني الوجوه  $BO_6$ ، يتم توصيل ثمانية الوجوه ببعضها البعض عن طريق القمم، الكاتيون A الذي يمثل فلز أحادي أو ثنائي التكافؤ (مشحون ايجابا) موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين، متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة [19]. كما هو موضح في الشكل (a:1-4) يوضح ثمانية الوجوه.

الأيونات تحتل مواقع البلورات التالية في الشبكة كما هي موضحة في الشكل (b:1-4):

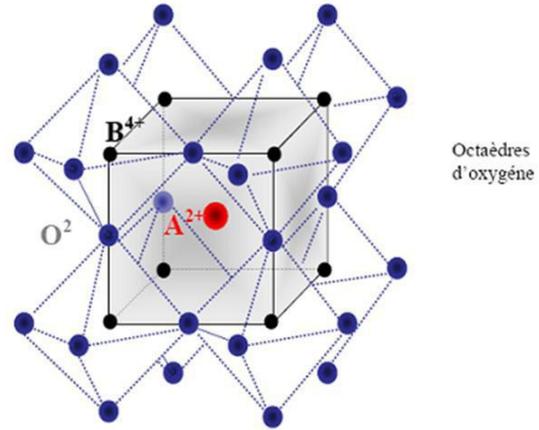
A يكون في المبدأ ذو الموقع  $1a(0,0,0)$ .

B يكون في مركز المكعب ذو الموقع  $1b(1/2,1/2,1/2)$ .

O الأكسجين يكون في منتصف الأوجه  $(0,1/2,1/2)$   $(1/2,0,1/2)$   $(1/2,1/2,0)$  موقع ثلاثي الأبعاد (3d) [20].



(b)



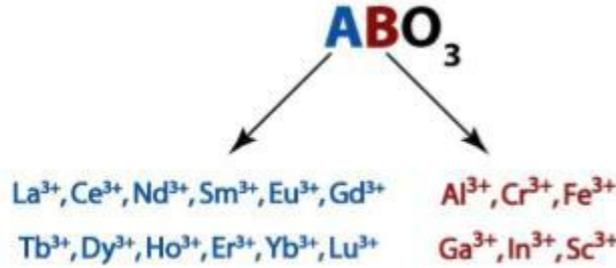
(a)

الشكل (1-4): يوضح تشكل بنية البروفسكيت المثالية  $ABO_3$  [20].

A- هو كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية النادرة من دائرة نصف قطرها الأيوني كبير يتميز بجوار أقرب يساوي 12 ذو حجم كبير (أنظر الملحق A).

B- فهو أقل حجما من A من المعادن الإنتقالية من دائرة نصف قطرها الأيوني الأضعف يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (أنظر الملحق A).

O- هي أنيون أكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6، (4 مع A و 2 مع B) (أنظر الملحق A) [21].



**الشكل (5-1):** بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البروفسكيت [21].

حتى تتشكل بنية البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية ( $A^{+m}, B^{+n}$ ) أي m و n على التوالي يساوي إلى +6 ، و هذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث سيوضع الكاتيون الأقل حجما  $B^{+n}$  (العدد التناسقي 6) في رؤوس المكعب، وتشغل الأيونات  $O^{2-}$  (العدد التناسقي 6) مركز الحواف أما الكاتيون  $A^{+m}$  (العدد التناسقي 12 لأنه يتموقع في الفجوة المتشكلة بين ثمانية الأسطح للمكعب) فيكون في مركز المكعب [23,22,2,16].

### 1-3-3-1- أنواع بنية البروفسكيت:

إستنادا إلى أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [24]:

#### 1-3-3-1-1- بنيات بروفسكيتية بسيطة:

في هذا النوع من البنى يكونان الكاتيونان A و B مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل : ( $BaTiO_3$  ,  $KnbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ .....الخ).

#### 1-3-3-1-2- بنيات بروفسكيتية معقدة:

في هذا النوع من البنى يكونان الكاتيونان A و B مشغولان من طرف نوعين من الذرات مثل : ( $PbMg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$  ،  $PbSc_{0.5} Ta_{0.5} O_3$  ،  $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$  ،  $Pb(Zr_{0.5} Ti_{0.5})$ ) كما هي موضحة في الشكل (6-1).

**الجدول (1-1):** أنماط أكاسيد البروفسكيت [18].

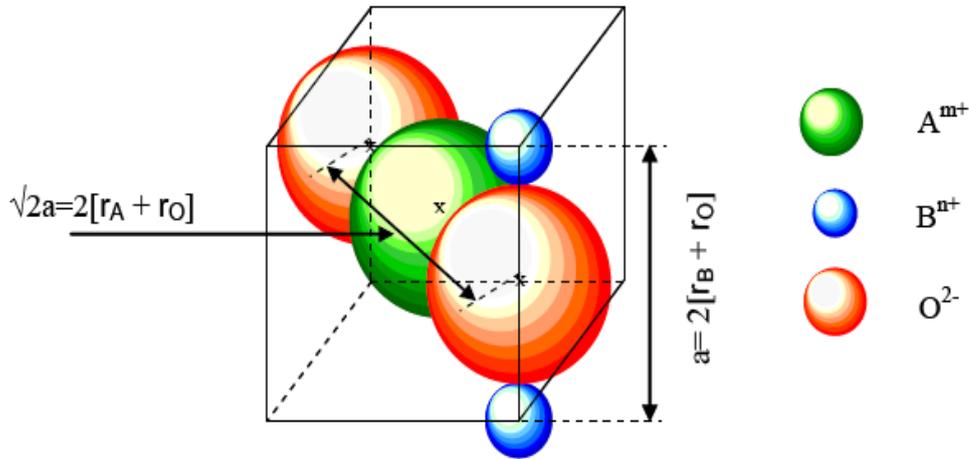
أمثلة	أنواع الأكسدة	المجموعة
NaNbO <sub>3</sub> ,KTaO <sub>3</sub> , NaTaO <sub>3</sub>	A <sup>+1</sup> B <sup>+5</sup> O <sub>3</sub>	I
BaTiO <sub>3</sub> ,PbTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>	A <sup>+2</sup> B <sup>+4</sup> O <sub>3</sub>	II
YCrO <sub>3</sub> ,LaAlO <sub>3</sub> , YAlO <sub>3</sub>	A <sup>+3</sup> B <sup>+3</sup> O <sub>3</sub>	III

### 1-3-4- إستقرار بنية البروفسكيت:

تعتمد بنية البروفسكيت من أجل إستقرارها على ثلاث معاملات مهمة الأول يدعى معامل التحمل و الثاني فعل يان- تيلر و الثالث تصنيف glazzer.

### 1-4-3-1- معامل التحمل (Le facteur de tolérance):

تتميز بنية البروفسكيت بمرونة عالية هذه الميزة ينشأ عنها معامل يعبر عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يدعى معامل التحمل  $t$ . عرفه غولدشميت "Goldschmidt" على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية. ويعرف أيضا على أنه درجة من عدم توافق  $AX$  و  $BX_2$  على النحو الذي تحده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان ستتحمّل البروفسكيت الأيونات أم لا، ويتوقع هندسيا وجود تطابق كلي بين هذه الطبقات والتي تنتج بنية البروفسكيت المثالية، ويمكن أيضا إعتباره مؤشرا لمعرفة نوع الخلية بحيث تختلف قيمته من بنية إلى أخرى [22,26,25,2].



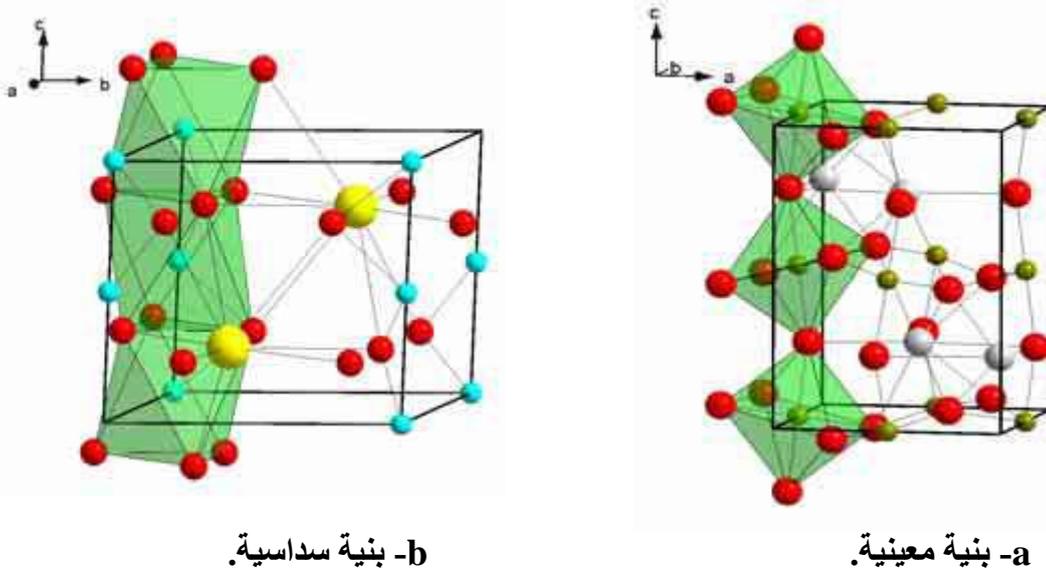
الشكل (6-1): أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة  $ABO_3$  [16].

من خلال الشكل (6-1) نتحصل على علاقة معامل التحمل بالصيغة التالية:

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

هذا العامل يميز التوافق بين الطبقات "AO" و "BO". حيث تمثل  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  أنصاف أقطار الذرات A ، B و O على التوالي.

تمتلك البنية البروفسكيتية في الحالة المستقرة معامل تحمل محصور بين  $0.75 < t < 1.02$ ، حيث أن إنخفاض قيم  $t$  تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية كما هو موضح في الشكل (7-1) الذي يمثل تشوهات بنية البروفسكيت [27].



الشكل (7-1): تشوهات بنية البروفسكيت [21].

بشكل عام هذه الخلية المكعبة تخضع لتشوهات وإنخفاض في التناظر البلوري لقيم أقل من معامل التحمل  $t$ ، الجدول (2-1) يعطي معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية.

الجدول (2-1): معاملات التحمل لبعض البنى البروفسكيتية [26].

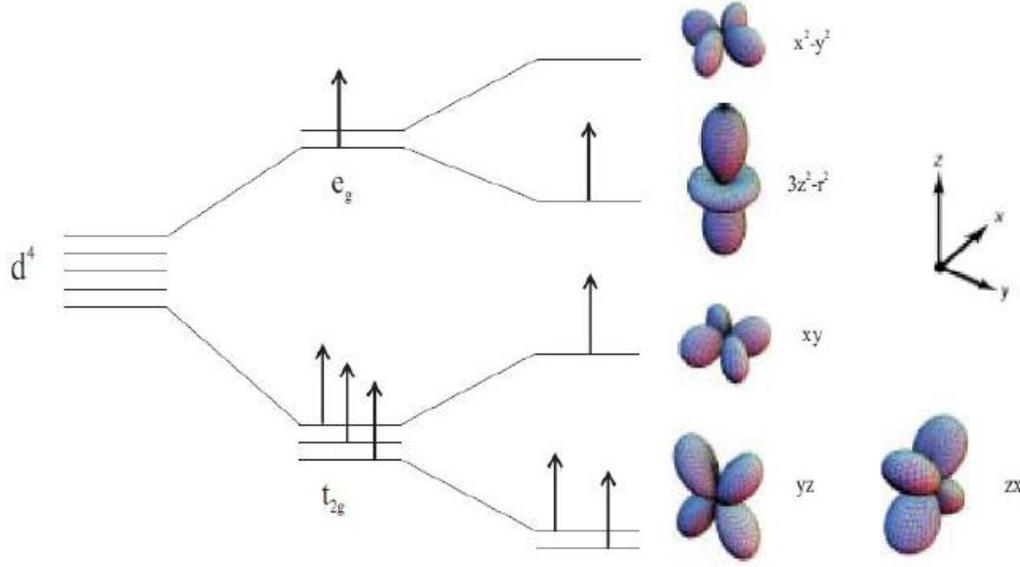
$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t < 1.06$
	$0.75 < t < 0.95$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
الالمينيت (ilmenite)	تشوه متوازي المستطيلات (orthorhombic Distortion)	تشوه النظام المعيني (rhomboedric Distortion)	مكعبة (Cubic)	سداسية (Hexagonal)

### 1-3-4-2- فعل يان- تيلر (L'effet Jahn - Teller):

إن الإستطالة أو الضغط في ثمانية الأسطح  $BO_6$  ينتج عنه تشوه البنية البلورية سمي هذا الفعل بفعل يان تيلر. ولقد عرف هذا الفعل أول مرة من طرف العالمين آرثر هيرمان يان وادوارد تيلر في عام 1937م، على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الإنتقالية (الكاتيونات B) مع الأكسجين المحيط بها. ويمكن أن يعرف بالنظرية التالية "كل جزيء غير خطي لا يمكن لحالته الإلكترونية أن يكون لها إنحلال في الحالة المستقرة" [2].

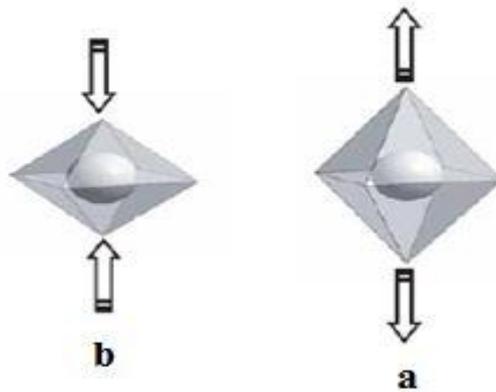
إن الكاتيونات B المتموضعة في مركز ثماني الأسطح بطبقة إلكترونية عليا ( $3d$ ) بحيث أن هذه الطبقة تحتوي 5 أوربيتالات ذرية ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) تنقسم إلى مستويي طاقة  $T_{2g}$  ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) و  $E_g$  ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ). وتكون الطاقة الناتجة من المدارات  $T_{2g}$  منخفضة مقارنة مع الطاقة الناتجة من المدارات  $E_g$ .

ينص تأثير يان- تيلر على أن: "لأجل الشغل غير المتناظر للأوربيتالات في الجزيئات غير الخطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر والطاقة في النظام"، وهذا يتم بالإستناد إلى الإلكترونات في الطبقة (3d) للكاتيونات B، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات وحالات دوران السبين (أعلى أو أسفل). وبالتالي تأثير يان- تيلر يؤدي إلى حالة إنحطاط لمستويات الطاقة في  $E_g$  و  $T_{2g}$ ، بحيث هذه المستويات تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الإستقرار في البنية المشوهة و التقليل من الطاقة الكلية للنظام [29,28,22]، كما هو موضح في الشكل (8-1).



الشكل (8-1): إنقسام الطبقة الالكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان- تيلر (J-T) [21].

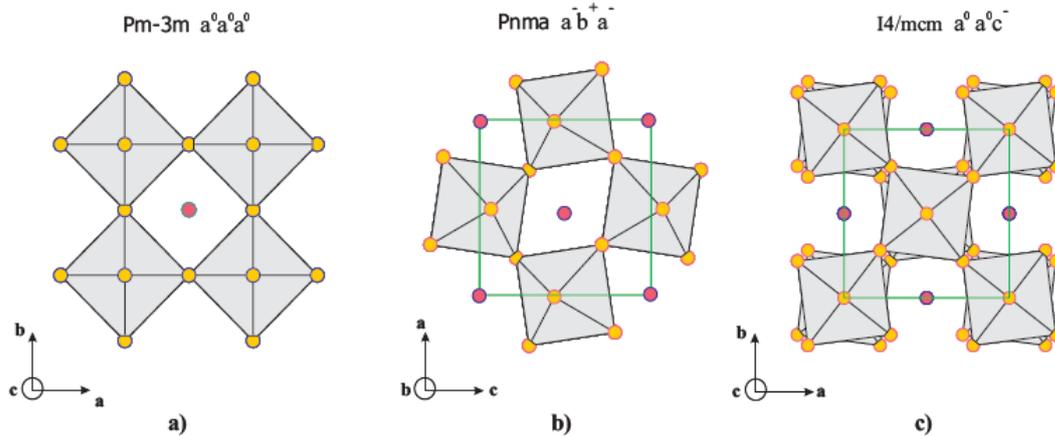
وبالتالي يحدث تشوه (إستطالة أو ضغط) في ثماني الأسطح للأكسجين حول الكاتيونات B كما ذكرنا سابقا كما هو موضح في الشكل (9-1).



الشكل (9-1): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان- تيلر من خلال (a) الإستطالة و (b) الضغط [2].

### 1-3-4-3- تصنيف glazer :

تصنيف Glazer تطوير بسيط في نظام التصنيف لوصف ثماني السطوح، حيث اقترح "Glazer" تدوين سنة 1972م يسمح بتصنيف جميع دورانات ثماني الوجوه حول 3 محاور في مكعب البروفسكيت. هذا التدوين يصف 23 نظاما ل "tilts" التي درست منذ ذلك الحين أيضا من طرف العالم وودوارد "Woodward" ويصف "tilt" عن طريق تحديد دوران ثمانيات الوجوه حول المحاور الثلاثة الممكنة للبروفسكيت المثالي [22].



الشكل (10-1): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [22].

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

$a^-b^+a^-$  السعة الدورانية حول  $a$  و  $c$  هي نفسها ولكن مختلفة في  $b$ . و دوران ثماني الوجوه المجاورة  $a$  و  $c$  في الإتجاه المعاكس ومتطابقة في الإتجاه مع  $b$ . ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية  $Pnma$ .

$a^0a^0c^-$  السعة الكبيرة للتناوب هي صفر علي طول المحور  $A$  و  $B$  (أي في الطبقة الأساسية) ولكن هناك إستدارة طويلة للمحور الواسع مع إتجاه المحاذاة بين كل طبقة. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية  $I4/mcm$  [22].

### 1-3-5- الخصائص الفيزيائية للبروفسكيت والتطبيقات الممكنة له :

تتم أهمية بنية مركبات البروفسكيت  $ABO_3$  من خلال المعادن الإنتقالية (TMI) لثماني الأسطح  $BO_6$ ، لأن أغلبية الأيونات  $A$  من العناصر القلوية أو القلوية الترابية النادرة، وهذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطيسية، فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص التوصيل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الإلكتروني للأيون  $B$ . و بالتالي يمكن إعتبار المركب  $SrTiO_3$  عازل، لأن المعدن  $Ti$  لا يملك أي إلكترون في عصابة النقل (عصابة التكافؤ مملوءة) على عكس المعدنين  $Ni$  و  $Cu$  اللذين يملكان إلكترونات في عصابة النقل، وبالتالي تجعل المركبات  $LaNiO_3$  و  $LaCuO_3$  مواد ناقلة. كذلك فإن البروفسكيت لديه مجموعة من الخواص تتيح تطبيقه في عدة مجالات [21]، كما هو موضح في الجدول (3-1).

الجدول (3-1): خواص بعض مركبات البروفسكيت والتطبيقات الممكنة لها [30].

التطبيقات	الخاصية الفيزيائية	المركب
أمواج الميكروويف	عازل	CaTiO <sub>3</sub>
ذاكرة الكمبيوتر (RAM)	فيرو كهربائي	BaTiO <sub>3</sub>
المجسات	بييزو كهربائي (كهرومغناطيسي)	PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub>
أشباه النواقل	شبه ناقل	Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>
كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية	ناقلية فائقة	Y <sub>0.33</sub> Ba <sub>0.67</sub> CuO <sub>3-x</sub>
نشر الغاز في الأغشية	الناقلية المختلطة للإلكترونات و الأيونات	(Ln,Sr) CaO <sub>3-x</sub>
إلكترونيات خلية الوقود الصلب	ناقل أيوني	BaInO <sub>2.5</sub>
رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة	مقاومة مغناطيسية كبيرة	AMnO <sub>3-x</sub>

إن ميزة الفيروكهربائي المذكورة في الجدول أعلاه للمركب BaTiO<sub>3</sub> تعني إحتفاظ البلورة بخاصية الإستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد. يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل t بقيمة 1.06 لأن الأيون T<sup>4+</sup> إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الوجوه، لذلك سوف يتراخي نحو 5 أيونات أكسجين في الجسم الثماني وتخضع كل الأيونات T<sup>4+</sup> المجاورة لهذا الفعل، و بناءا على ذلك سيتم تشكيل لثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي. و تعد الفيروكهربائي خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها لا تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي.

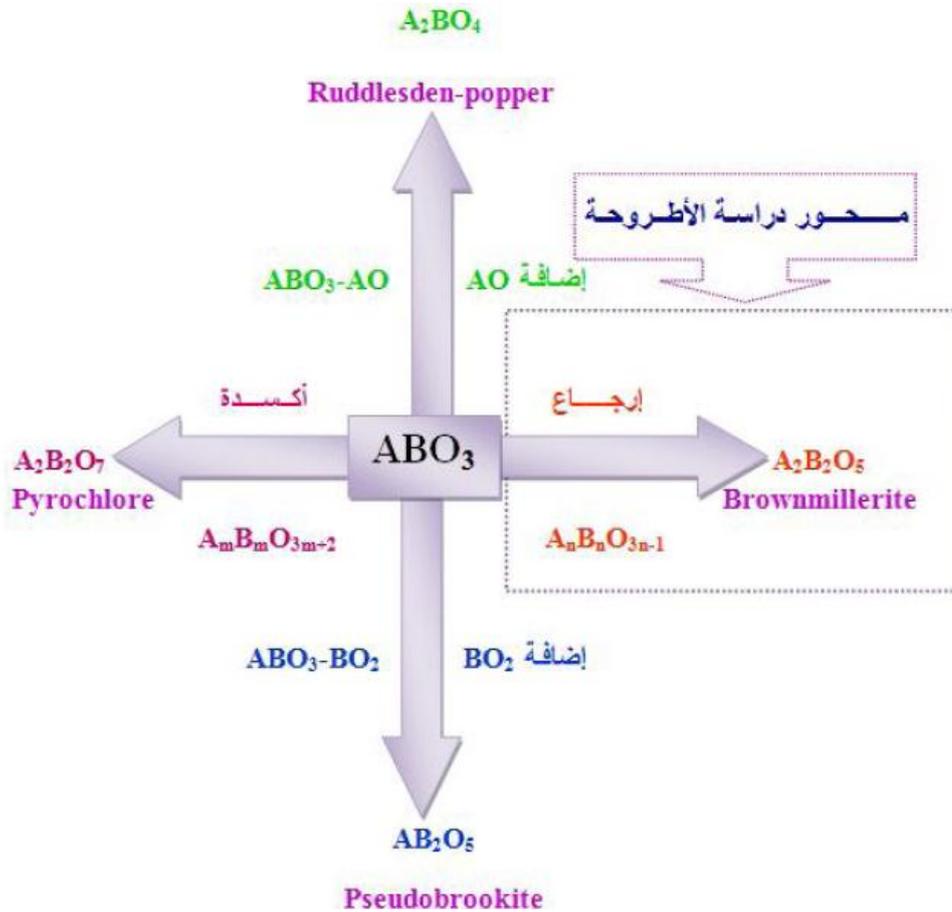
أما عن ميزة النقل الأيوني تظهر من خلال الجدول (3-1) خاصة لأيونات الأكسجين مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود و الأغشية النفوذة للأكسجين. فعلى سبيل المثال، يعتبر المشتق البروفسكيتي BaInO<sub>2.5</sub> ذو أهمية بالغة في هذا المجال، إذ أثبت أن هذه المواد تحوي شواغر أكسجين لها إمكانية النقل الأيوني في درجات حرارة منخفضة [2,30].

### 1-3-6- المشتقات البروفسكيتية :

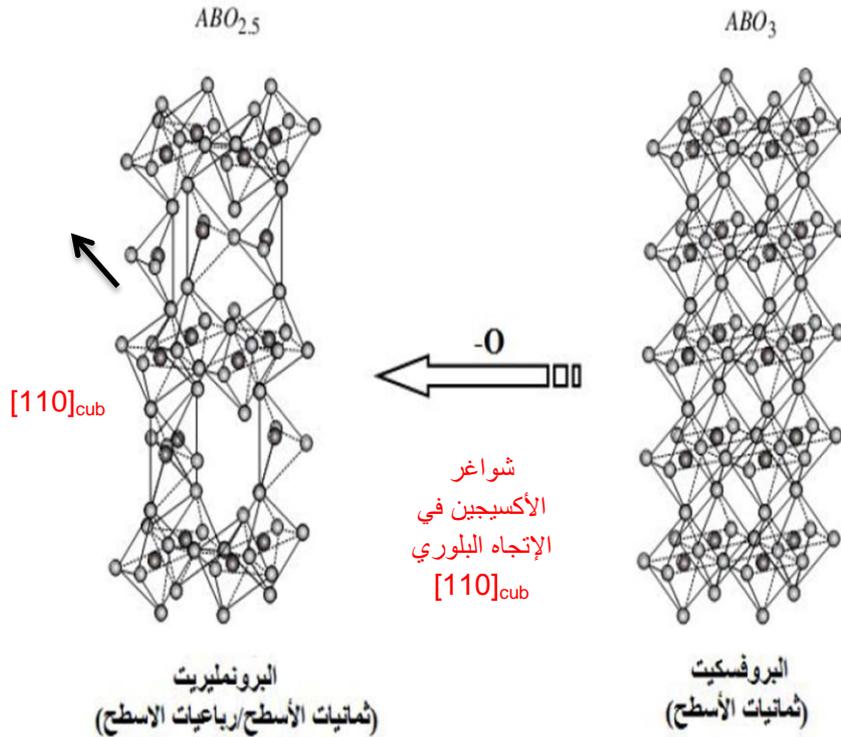
في عام 1986م أكتشفت بعض المشتقات البروفسكيتية والتي رشحت لأن تكون ذات ناقلية فائقة عند درجات الحرارة العالية وهي تتضمن العديد من المواد، هذا الإكتشاف ساهم في تعزيز العلم الذي يتعلق بمجال أكاسيد المشتقات البروفسكيتية. وكان أول مركب عرف حينها ذو ناقلية أيونية هو La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> [2].

إن مرونة البنية البروفسكيتية، بالإضافة إلى عدم تجانسها (La non stœchiométrie) ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (1-11)، فعند إضافة AO إلى البنية البروفسكيتية تتحول إلى الطور (Ruddlesden-popper) A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. أما عند إضافة BO<sub>2</sub> فينتج عنهما الطور AB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و كمثل على ذلك Pseudobrookite ، و الأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغيير محتوى الأكسجين من خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هي على التوالي A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> من أمثلتها أكاسيد Pyrochlore ، و A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> التي تسمى بـ Brownmillerite و هذه الأخيرة هي محور دراستنا في هذه الأطروحة [31].

و للتوضيح أكثر فإن المقصود بالطور الناتج  $A_2B_2O_5$  هو البنية التي يتم الحصول عليها من خلال إرجاع البروفسكيت  $ABO_3$  عن طريق شواغر الأكسجين (إخلاء لبعض أماكن الأكسجين) في الإتجاه البلوري  $[110]_{Cub}$  ( و الرمز cub يدل على أن الإتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة) و بالتالي الحصول على  $ABO_{2.5}$  [2,23] كما هو موضح في الشكل (12-1).



الشكل (11-1): مشتقات البنية البروفسكيتية [2].



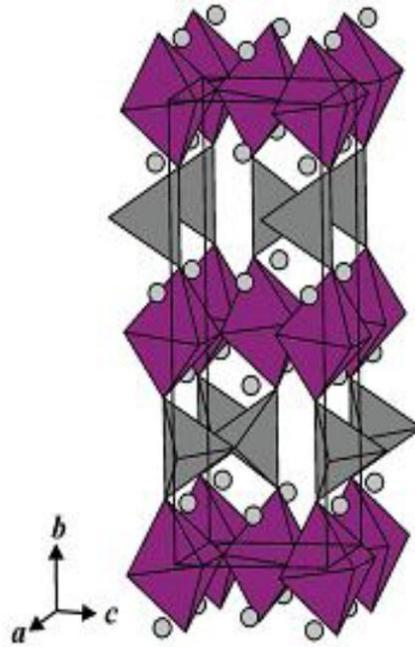
الشكل (12-1): اشتقاق بنية البرونمليريت  $ABO_{2.5}$  عن طريق وجود شواغر أكسجين في المتجه  $[110]_{Cub}$  لبنية البروفسكيت [32].

#### 4-1- بنية البرونمليريت :

أستخدمت مواد ذات ناقلية سريعة للأكسجين و التي تعمل في درجات الحرارة تقارب 1000 درجة مئوية، ولهذا تجرى الدراسات اليوم للبحث عن مواد تعمل في درجات حرارة منخفضة لأنه هذه الأخيرة من شأنها تسهيل تشغيل هذه التطبيقات. إذ أثبت أن هذه المواد تحوي على شواغر أكسجين لها إمكانية التوصيل الأيوني العالي و النقي، عند تركيز  $P(O_2)$  ضعيف ودرجات حرارة منخفضة تدعى بنية البرونمليريت.

#### 1-4-1- لمحة تاريخية عن بنية البرونمليريت :

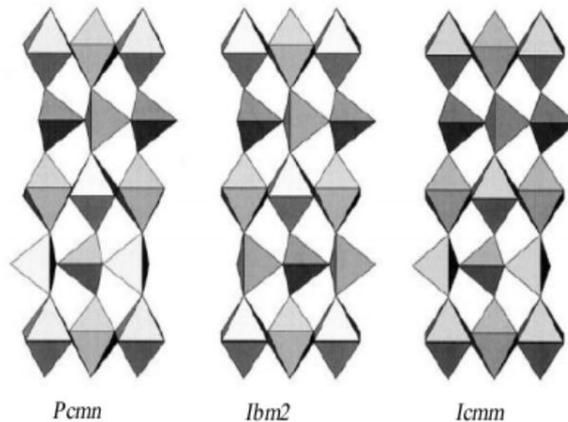
بنية البرونمليريت تم إكتشافها في عام 1928م من قبل العالم هانسن (Hansen) برفقة العالم برونمليير (L.T.Brownmiller) وقد سميت بإسم هذا الأخير، عندما قاما بأول دراسة على المركبات التالية:  $4CaO$  ،  $Al_2O_3$  ،  $2CaO$  ،  $Fe_2O_3$ . حيث تمكنا من إثبات أن الهيكل العام للبرونمليريت  $A_2B_2O_5$  يتكون من تناوب طبقات رباعيات الأسطح  $BO_4$  (يرمز لها بالرمز T)، وثمانيات الأسطح  $BO_6$  (يرمز لها بالرمز O) بالتوازي على طول المحور  $b$  [23]. كما هو موضح في الشكل (13-1).



الشكل (13-1): بنية البرونمليريت  $ABO_{2.5}$  [27].

البحوث العلمية الجارية في علم البلورات بينت أن هذه المركبات تتبلور في الزمرة الفضائية  $Imma$ ، إلا أن الدراسات الحقيقية الأولى في علم البلورات بواسطة إنعراج الأشعة السينية التي حققت من طرف العالم برتوت (Bertaut) على بلورة أحادية لقيت غموضاً في إيجاد الحلول البنيوية، و باستعمال 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  $Pnma$  [23].

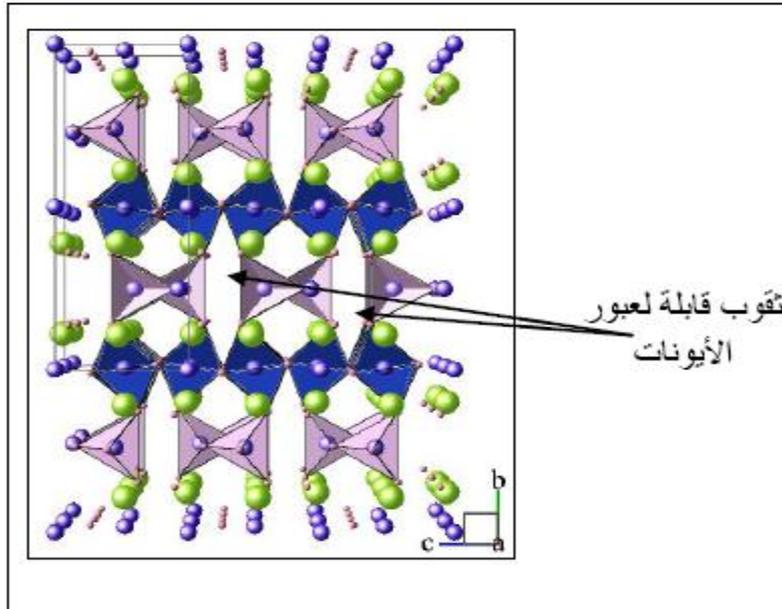
ثم إستخلص العالم برتوت (Bertaut) وزملاؤه التركيب البلوري باستخدام الزمرة الفضائية  $Pcmm$  لوصف البنية، و في وقت لاحق من قبل العالم Colville وزملاؤه باستخدام الزمرة الفضائية  $Ibm2$  (centrosymmetric)، من خلال هاتين الدراستين هناك نتائج متضاربة في التماثل، حيث تختلف الزمرتان  $Ibm2$  و  $Pcmm$  في ترتيب السلسلة في رباعيات السطوح. ومن الممكن إضافة تناظر ثالث وهي الزمرة الفضائية  $Icmm$ . من خلال هذه الأخيرة سيتم ربط السلاسل رباعيات السطوح عشوائياً [16]، وهذا ما يوضحه الشكل (14-1).



الشكل (14-1): الزمر الفضائية الممكنة للبرونمليريت [16].

### 1-4-2- وصف بنية البرونمليريت :

لهذه البنية خلية وحدة قريبة من خلية البروفسكيت الأساسية و العلاقة بينهما هي:  $a \approx c \approx \sqrt{2}a_p$  ،  $b \approx 4a_p$  ، إذ يمكن إستخلاص النموذج البنيوي ل  $A_2B_2O_5$  من بنية البروفسكيت  $ABO_3$  (بعد المعالجة الحرارية) بإزالة 1/3 أكسجين في كل طبقة من ثماني الأسطح (0K0) في الخطوط الموازية للمحور  $c$  (  $a < b < c$  ) ، هذه الثغرات التي تشكل قنوات ذات بعد واحد تمكن من الهجرة لنشر الأيونات في طبقات رباعي السطوح، يمكن أن تساهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأكسجين داخل هذا النوع من البنيات. أيونات الأكسجين تؤدي إلى سلاسل منعدجة في رباعيات السطوح [1,16]، أنظر الشكل (1-15).

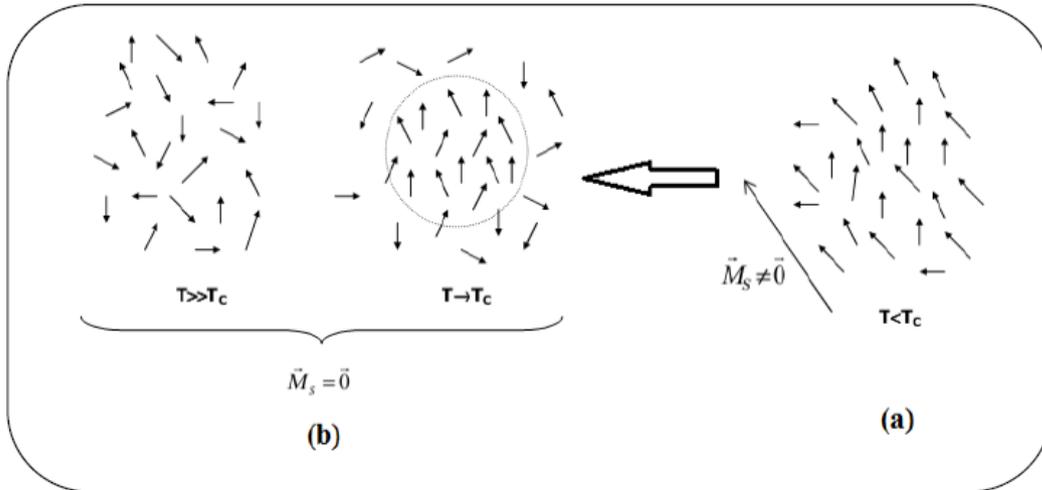


**الشكل (1-15):** نموذج يوضح متعددات السطوح الموجودة في بنية البرونمليريت [31].

حيث يتم توضيح ترتيب الفجوات في طبقات رباعي السطوح المصنوعة من مركبات البرونمليريت تتكون من طبقات متبادلة من ثماني السطوح ورباعي السطوح.

### 1-4-3- الخصائص الفيزيائية لمركبات البرونمليريت :

في الواقع إن نقصان أو زيادة الأكسجين في مركبات البروفسكيت ذات الصيغة  $ABO_3$  يؤدي إلى إختلافات مهمة جدا على مستوى الخصائص في التوصيل الأيوني أو الخصائص المغناطيسية. إن المركبات التي تتبلور في بنية البرونمليريت تملك الصيغة  $ABO_{2.5}$  هذه المركبات لديها سلوك مركبات أشباه النواقل. كذلك ترتيب العزوم المغناطيسية في كل هذه المركبات يظهر في وضعية الفيرومغناطيسية المضادة عند درجات الحرارة الأقل من درجة حرارة نيل  $T_N$ ، وهذه الأخيرة تمثل النقطة الفاصلة بين الطور البارامغناطيسي والطور الفيرومغناطيسي. والتي تعرف أيضا بدرجة حرارة كيري للفيرومغناطيسية المضادة، في حين أن التحول للمادة حديدومغناطيسية (فيرومغناطيسية) إلى بارامغناطيسية يصحبه إنعدام للعزوم المغناطيسية المتوازية والمتضادة في الإتجاه [2,23]، كما هو موضح في الشكل (1-16).



الشكل (16-1): وصف تخطيطي مبسط يوضح إنتقال المادة من: (a) فيرومغناطيسية إلى (b) بارامغناطيسية [2].

لبنية مركبات البرونمليريت سمة مميزة تتمثل في طريقة الرص للطبقات T (رباعيات السطوح) و O (ثمانيات السطوح)، تم تأكيد هذه الميزة بواسطة مطيافية Mössbauer ل  $^{57}\text{Fe}$  في  $\text{SrMO}_{2.5}$  (مع  $M=\text{Fe}, \text{Co}_{0.98} \text{Fe}_{0.02}$ ). ولقد اظهرت النتائج أن  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Co}^{3+}$  يتواجدان في الشكل الإلكتروني عالي اللف الذاتي، حيث تتوزع البلورات في مواقع جيدة بين ثمانيات ورباعيات السطوح مع كون العزم المغناطيسي متماثل على كلا الموقعين [2].

و في الآونة الأخيرة تم إكتشاف خصائص أخرى لهذه المركبات، فعائلة البروفسكيت غنية جدا وتعطي الكيميائيين القدرة على تغيير المعادن الإنتقالية إلى بدائل جزئية و تعديل في مقاومتها غير المتجانسة. و هكذا، فقد تبين في النظام  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.0}$  وجود مقاومة من المغنطة، وهذا ما يفسر ظاهرة إنتقال الشحنة في  $\text{Fe}^{3+} \text{--} \text{O}^{2-} \text{--} \text{Co}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+} \text{--} \text{O}^{2-} \text{--} \text{Co}^{3+}$ .

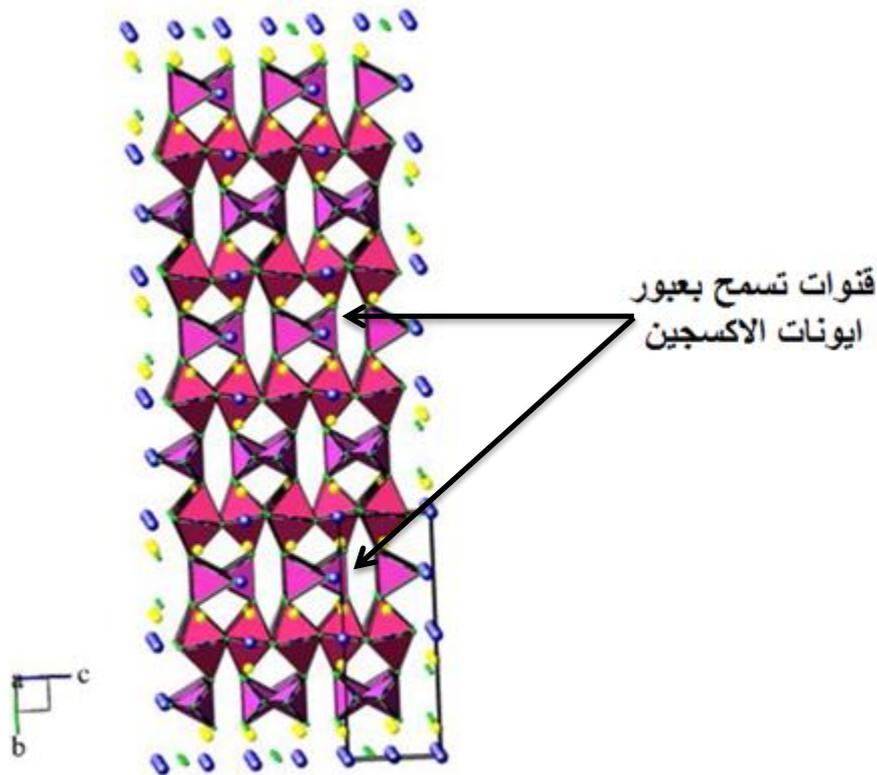
و يمكن أيضا قياس الناقلية الأيونية بأيونات الأكسجين في المركب  $\text{Ba}(\text{In},\text{Zn})\text{O}_{2.5}$ . و كذلك أظهرت هذه المؤشرات أن الناقلية الأيونية تصبح أكثر أهمية في درجات الحرارة التي تفوق  $T=600^\circ\text{C}$ ، و هذا النقل الأيوني ناتج من عدم الترتيب الستاتيكي للأكسجينات في مستوي رباعيات السطوح (ينسب إلى التناوب غير المنتظم لطبقات رباعيات الأسطح).

وسابقا أشير إلى أن المركب  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.0}$  أفضل ناقل لأيون الأكسجين التي في أكسيد الزركونيوم المطعم بأكسيد الليثيوم والإمكانات مضاعفة في العائلة البروفسكيت لزيادة النقل الأيوني والتقليل من درجات حرارة تشغيل إلكتروليات خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC). هذه المركبات هي نماذج جيدة لدراسة الآليات التي تحكم التفاعلات المثيرة في درجة الحرارة العادية و أيضا من أجل دراسة الخصائص الفيزيائية مثل المغناطيسية و النقل الأيوني و الكهربائي. و في الفترة الأخيرة أمكن تحضير مركبات فيرومغناطيسية ذات قوة كبيرة. تستخدم في بناء المغناطيسيات الدائمة يمكنها منافسة المغناطيسيات الكهربائية [27].

## 4-4-1- الناقلية الأيونية :

إن المواد التي تحتل ناقلية أيونية للأكسجين يجب أن تكون لها بنية بلورية غير عادية للغاية مع مواقع الأكسجين المحتلة جزئياً. ظاهرة الناقلية الأيونية مهمة للمواد الصلبة حيث تمثل مبدأ عمل ووظيفة مهمة تتركز عليها مركبات خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC) في عملية إنتاج الطاقة الكهربائية، هذه الأخيرة تحدث بتدفق التيار من خلال حركة أيونات الأكسيد عبر الشبكة البلورية، نتيجة قفزها بتنشيط حراري من موقع معين داخل الشبكة إلى موقع آخر، مع إنجراف مفروض في اتجاه الحقل الكهربائي، ومن هنا يتوضح أن الموصلية الأيونية تعتمد على شدة الحرارة، بحيث في درجات الحرارة العالية يمكن أن تكون قريبة من  $1\text{S.cm}^{-1}$  وهي تضاهي قيم الناقلية الأيونية الموجودة في إلكتروليت السائل [31].

لهذا يجب إيجاد أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأكسجين عند درجات حرارة معتدلة لزيادة كفاءة خلايا (SOFC)، فمن الواضح أنه لا بد أن تحوي بلورة الأكسيد الصلب على مواقع غير مشغولة مساوية لتلك المواقع التي تحتلها أيونات الأكسجين في الشبكة. فالبروفيسكيتات المنقوصة الأكسجين (البرونمليريت) يمكنها أن تنقل الأيونات من مكان إلى آخر وذلك من خلال إحتوائها على أماكن شاغرة [2]، كما هو موضح في الشكل (17-1).



الشكل (17-1): شكل توضيحي لأماكن عبور أيونات الأكسجين ( $\text{O}^{2-}$ ) في البرونمليريت.

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

#### ا- الإحتمال الأول :

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

#### ب- الإحتمال الثاني :

إمكانية النقل الأيوني داخل البنية البلورية من خلال الفجوات الموجودة بين الحبيبات أي حدود الحبيبات (Les joints de grains) [1].

#### ج- الإحتمال الثالث :

لا وجود لقنوات، و يتم الإنتقال عند إرتفاع درجة الحرارة، و ينتقل أيون الأكسجين الأول ليصطدم بأيون أكسجين آخر فيطرده و يأخذ مكانه وهكذا ..، إلى أن يخرج أيون الأكسجين الأخير ويكون بذلك قد تم النقل الأيوني [33].

وفي الفترة الأخيرة قام الباحثون بتحضير مواد جديدة ذات ناقلية جيدة لأيونات الأكسجين من فئة البرونمليريت تعرف بأكاسيد ذات الناقلية العالية لأيونات من خلال معايير خاصة، نذكر على سبيل المثال المركبات التالية:  $Ba_2In_2O_5$  ،  $Sr_2Sc_{1.3}Al_{0.7}O_5$  التي تملك ناقلية  $55.10^{-3} Scm^{-1}$  ،  $1.10^{-3} Scm^{-1}$  على الترتيب عند درجة حرارة  $700^{\circ}C$  [34].

### 5-1- الخلاصة :

إن خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) من أهم أنواع خلايا الوقود لذلك تطرقنا في بداية الفصل إلى مفهومها ومبدأ عملها، لنمر إلى البحث عن مواد صنع إلكتروليت المميز فيها كبعض مركبات البروفسكيت وهي من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية إذ هي مواد صلبة على شكل مسحوق، وتعتبر مصدر لبنيات أخرى تشتق منها كالبرونمليريت، هذه الأخيرة تطرقنا إلى شروطها وخصائها والتوصيل الأيوني الذي يعد ميزة مهمة لهذه الأكاسيد. وسيتم إعطاء وصف دقيق لهذه البنية من خلال إنعراج الأشعة السينية ضمن الطرق التجريبية التي سوف ندرسها في الفصل الثاني.

## 1-6- قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب  $SrFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2014).
- [2] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب  $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2015).
- [3] A. b. stambouli, e. traversa, "solid oxide fuel cells (sofcs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", renewable and sustainable energy reviews 6 433–455 (2002).
- [4] Earnest Garrison, " Solid Oxide Fuel Cells".
- [5] ر. شويرفات، ن. بن علي، "خلايا الوقود: طاقة المستقبل"، مذكرة ليسانس، جامعة الوادي، الجزائر (2011).
- [6] ف. قاسم الأمير، "حل مشكلة الطاقة هو التحدي الأكبر للبشرية في القرن الحادي والعشرين"، مؤسسة الغد للدراسات والنشر، العراق (2005).
- [7] "The Fuel Cell Industry Review 2012", Fuel Cell Today the leading authority on fuel cells.
- [8] Mr. F. mosbah, "Elaboration, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O ( $Ln_xM_yO_z$ ) et étude électrochimique", thèse doctorat, université ferhat abbas-sétif, Algerie (2010).
- [9] T. alleau, "la pile sofc", memento de l'hydrogène, fiche 5.2.6 (2004).
- [10] Timothy, E. LipmanAdam, Z. Weber, " Fuel Cells and Hydrogen Production A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition.
- [11] أ. عاشوري، ن. مخلوفي، "محاكاة عددية لظاهرة إستهلاك و إنتاج الغازات المختلفة في خلية وقود الأكسيد الصلب SOFC الأنوبية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2018).
- [12] p. lucchese , a. varoquaux , "les piles haute température sofc", clefs cea-N°44 - hiver (2000-2001).
- [13] ع. بوديار، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار عنابة، ص (5-7)، الجزائر (2014).

- [14] K. Sahraoui , " Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>", diplôme de Magister , Université Mentouri - Constantine , Algérie (2008).
- [15] M. Doreir BENZEBEIRI , " Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub> [(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>]O<sub>3</sub>", thèse doctorat, Université Mentouri-Constantine , Algérie (2012).
- [16] M. Sadok MAHBOUB , "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>2.5-δ</sub> (δ =0, 0.5)", thèse doctorat , Université Mentouri-Constantine , Algérie (2012).
- [17] U. Muller, "Inorganic structural chemistry", wiley & sons ltd, (1993).
- [18] م. وئام عبدالقادر عقاد، أ. د. إبراهيم إسماعيل، أ. د. عدنان كودلأ، "تفاعل تشكل تيتانات السترونسيوم بطريقة الإصطناع الصلب"، مجلة جامعة البعث، المجلد 38 العدد 17، (2016).
- [19] H. Menasra , "Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb<sub>0.95</sub>(La<sub>1-z</sub>, Biz)<sub>0.05</sub>[(Zr<sub>0.6</sub>, Ti<sub>0.4</sub>)<sub>0.95</sub>(Mn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub>", thèse doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra ,Algérie (2015).
- [20] Mr. Mose N Collins Omiti, " Contribution à l'étude physico chimique de BT, BZ et BZT", mémoire magister, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Algérie (2015).
- [21] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018).
- [22] C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale", thèse doctorat, université de Caen, (2002).
- [23] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de SrCoO<sub>2.5+δ</sub> et La<sub>2</sub>CoO<sub>4.0+δ</sub> étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", thèse doctorat, université de Rennes1, France (2003).
- [24] ع. سويد، "دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> من أجل: x = 0.25 – 0.5"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2018).
- [25] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII", (1927/1928).

- [26] M. Lamrani, N. Amaouz, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques a Structure Perovskite complexe de Type  $Ca_{1-x} A_x Ti_{1-y} B_y O_3$  (A = Sr, B = Zr,..) ", thèse doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie (2011).
- [27] س. برحومة، ن. حومدي، " دراسة البنية البلورية للمركب  $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$  "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2017).
- [28] C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: propriétés structurales et électroniques de l'interface  $LaAlO_3 / SrTiO_3$  ", thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [29] R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", thèse doctorat, university college London, British (2010).
- [30] Feredrike Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with peroveskite related structures", thèse doctorat, University Stockholm , Suède (2006).
- [31] م. خيضر، "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).
- [32] J. N. Lalena, D. A. Cleary, "Principles of inorganic materials design", ISBN, 0-471-43418-3 (2005).
- [33] S.J. Skinner and J. A. Kilner , Oxygen ion conductors, materialstoday, 6(3), PP 30-37 (2003).
- [34] M. Ceretti, "Formation de couches infinies de  $srfeo_2$  par la méthode  $cah_2$ , étude du mécanisme réactionnel par diffraction de neutrons", université de Rennes, France 1 – 263, 74205 – 35042 (2010).

# الفصل الثاني

تقنية إنعراج الأشعة  
السينية

## 2-1- مقدمة :

ظل العلماء لسنوات عديدة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي وكانت المعلومات التي يجمعها العلماء آنذاك من دراستهم معلومات بسيطة وليست كافية لوصف البلورات وتفسير الظواهر [1]. وقد بدأت سنوات الإزدهار بتراكم الثروة العلمية في العقد (1895-1905م) حيث أكتشفت ظواهر وأسست نظريات لم تكن معروفة من قبل [2].

رغم إستخدام العديد من الطرق والتقنيات لتحديد الخواص البلورية، إلا أن تقنية حيود الأشعة السينية تعتبر من أهم الطرق، التي من خلالها أصبح بإمكان العلماء والباحثين وصف الجسم البلوري من وجهة النظر الكيميائية، كتحديد الروابط بين الذرات والجزيئات و إيجاد كل أبعاد البلورة. وبهذا أصبح المجال مفتوحاً أمام الباحثين في دراسة الجسم الصلب لربط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمركبات الصلبة ببنيتها البلورية [3-5].

في هذا الفصل سنتطرق إلى لمحة تاريخية عن الأشعة السينية، و كذلك سيتم تبين طبيعتها وكيفية توليدها و خصائصها، إضافة إلى ذلك إستخدامها في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة وسنختم بالتطرق إلى الطرق العملية لحيود الأشعة السينية.

## 2-2- لمحة تاريخية :

في يوم الثامن من نوفمبر في صيف 1895م تم إكتشاف الأشعة السينية بواسطة العالم الفيزيائي الألماني ويلهلم رونتجين (welhelm Roentgen) [6] ، الذي حصل على جائزة نوبل الأولى في الفيزياء عام 1901م [7]. قام رونتجين بتجربته التاريخية في فورنسيورغ بألمانيا [8]، حيث كان مهتماً بتوليد أشعة المهبط وبالصدفة لاحظ حدوث إنبعاث وميض (أشعة) من شاشة فلورسنتية (fluorescent) موضوعة على بعد عند حدوث تفريغ كهربائي في أنبوبة أشعة المهبط. منذ تلك اللحظة كرس رونتجين كل طاقته لدراسة خصائص هذه الأشعة المجهولة التي تسبب هذا الأثر [5]. وحتى يتأكد من أن هناك أشعة جديدة هي التي إختزقت تلك الأجسام و وصلت للشاشة قام بتجربة إضافية إذ وضع يده أمام الأنبوبة المفرغة وشاهد على الشاشة الفوسفورية صورة لعظام يده. ومنه إستنتج أنه إكتشف أشعة جديدة أطلق عليها إسم أشعة اكس X لأنه لم يكن يعرف ماهيتها [9]. وقد قوبل هذا الإكتشاف بكثير من الإهتمام في الأوساط العلمية وما لبث وأن أستخدم في التصوير في المجال الطبي [5].

تمخضت الخمس عشرة سنة اللاحقة فقط عن معلومات قليلة عن طبيعة هذه الأشعة الموجية حين إستطاع العالم ماكس فون لاوى (Max Von Laue) عام 1912م الجزم بذلك عملياً.

إقترح Laue أن البلورات عبارة عن هياكل دورية، وأنه سيكون من الممكن إستخدام الأشعة السينية للحصول على نمط حيود على لوحة التصوير الفوتوغرافي. تم التحقق من ذلك تجريبياً من قبل إثنين من طلابه كنيبينج و فريدريك (Knipping - Friedrich) الذين حصلوا على أول نمط حيود لبلورة في عام 1912م [10]، إستطاعا 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. أظهرت هذه التجربة أن الأشعة السينية هي موجة كهرومغناطيسية وكشفت عن الطبيعة الدورية للبلورات، وتأسست طبيعة الموجة في عام 1913م مع تحقيق

أول تجارب ماكس فون لاوي. وقد توصلوا بشكل قاطع إلى إستنتاج أن الإشعاع يتكون من موجات وأن البلورة تتركب من ذرات مرتبة في شبيكة فضائية [5].

كل هذه النتائج كان لها دور في تصميم أنبوب يبعث الأشعة السينية حيث إستطاع العالم كوليدج سنة 1913م تصنيع كاتود الأشعة السينية التي يتكون من فتيل التنغستين الذي له القدرة على بعث الإلكترونات عند التسخين. وفي عام 1917م تمكن الأمريكي بوتر والألماني بوكي من تصنيع الشبكة التي تقوم بإمتصاص الأشعة السينية المنتشرة من جسم ما. ثم في سنة 1920م تمكن وبورز من شركة فيليبس الهولندية من تصميم الأنود الدوار بدلا من الأنود الثابت [11]. وتم تفسير خواص وطبيعة هذه الأشعة عام 1932م من قبل العلماء بيس، هيتلر وسوتي. اما في عام 1948م إستطاع كولتمان إنتاج مضخم الصورة [12].

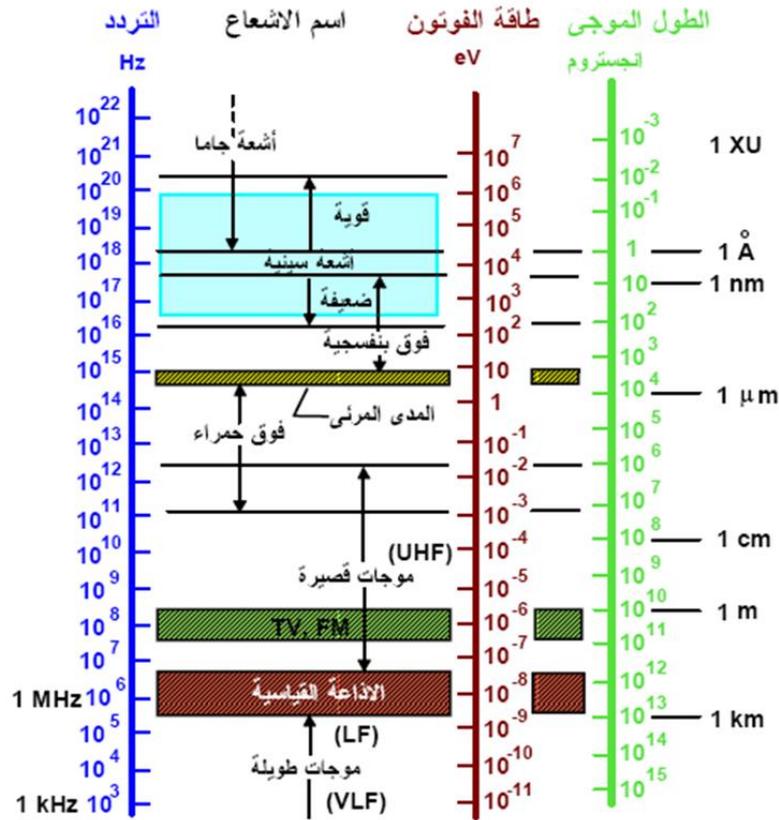


الشكل (2-1): العالم رونتينج وصورته يد زوجته [12].

## 3-2- الأشعة السينية :

### 2-3-1- طبيعة الأشعة السينية :

الأشعة السينية في الواقع هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية، تنتسب إلى النطاق الذي يمتد بين الأشعة غاما ذات الطاقة العالية وفوق البنفسجية ذات الطاقة الأقل. وبالتالي فهي أشعة غير مرئية ذات تردد كبير على عكس طولها الموجي ( $\lambda$  (Å)) الذي يتراوح بين 0.1Å (وهو الحد الأدنى للأشعة جاما) و 100Å (وهو الحد الأقصى للأشعة فوق البنفسجية) ويعبر عنه بالأنغستروم Å، ويقابل هذا المدى مجال طاقتها (0.1Kev-100Kev) على الترتيب كما هو موضح في الشكل (2-2)، فهذه الطاقة كافية لنقل الإلكترونات من الطبقات الداخلية للذرات بين المستويات. هذه الحدود ليست دقيقة فهي تختلف باختلاف طريقة إنتاجها أي ما يعادل مجالها الطاقى. كما أن الأشعة السينية مثل الأشعة المرئية (VIS)، فوق البنفسجية (UV)، تحت الحمراء (IR)، الأمواج القصيرة وأمواج الراديو، أشعة جاما. حيث يكمن الاختلاف بين كل هذه الأشعة في خواصها من ناحية الطول الموجي والتردد وطاقة الفوتون [13-15, 1].



الشكل (2-2): طيف الموجات الكهرومغناطيسية [5].

إن الأشعة السينية لها نفس طبيعة الضوء، تختلف عن موجة الضوء المرئي بطول الموجة، إذا إن ذبذبة أي أشعة سينية أعلى من ذبذبة الضوء المرئي، وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها أكبر من تلك التي يحملها أي ضوء مرئي. كما أن هذا الأخير لديه خاصية إزدواجية (موجة - جسيم) وكل ما قيل حولها يبقى صالحا أيضا في ميدان الأشعة السينية. يمكن تشبيهها في الحالة الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء [16,15] ، تعطى طاقتها ب:

$$E = hv = hc / \lambda \quad (1-2)$$

حيث:

h: ثابت بلانك (  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ j.s}$  )

v: تردد الموجة (Hz).

c: سرعة الضوء في الفراغ (  $C = 3.10^8 \text{ m / s}$  ).

$\lambda$ : الطول الموجي ( m ).

وبإدخال القيم العددية نتحصل على علاقة بين الطاقة الطول الموجي [13] :

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

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين  $0.5 \text{ \AA}$  إلى  $2.5 \text{ \AA}$  [17].

## 2-4- توليد و آليات إنبعث الأشعة السينية :

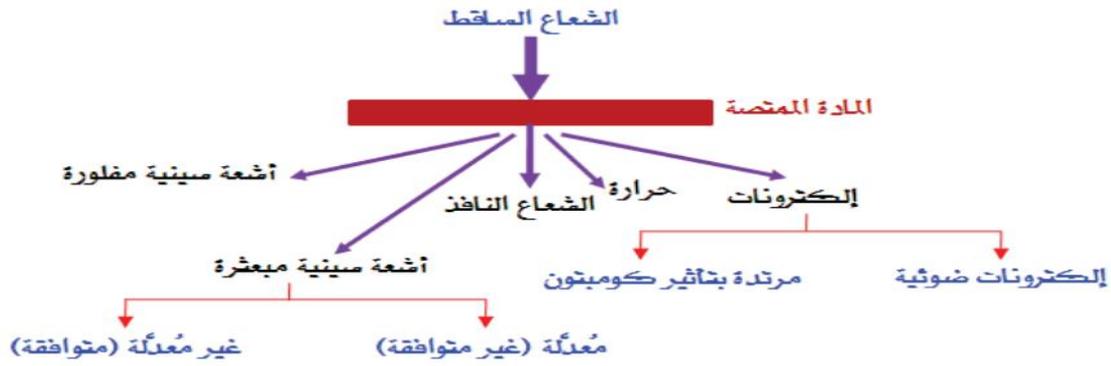
### 2-4-1- مبدأ عمل جهاز توليد الأشعة السينية:

تتولد الأشعة السينية في أنبوبة عرفت تاريخياً بأنبوبة كوليدج. تتكون هذه الأنبوبة من حبيبة زجاجية مفرغة من الهواء إلى درجة كبيرة جداً (  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mmHg}$  )، ومن إلكتروود عبارة عن كاثود وأنود يشكّلان المهبط والمصعد على الترتيب في هذه الحبيبة [12]. وتحتوي على سلك دقيق طويل (الفتيلة) مجاور للمهبط. يساهم في تسخين هذا الأخير بشدة و بالتالي صدور عدد وفير من الإلكترونات تحت تأثير الفعل الكهرو حراري [18].

يتكون المهبط (مصدر الإلكترونات) من مادة غنية بالإلكترونات ويدعى أيضاً فتيل التسخين حيث يعتبر مصدراً للحزمة الإلكترونية، ويصنع هذا الفتيل بشكل لولبي من مادة التنغستين عادة وذلك لسببين: كون التنغستين يتميز بعدد ذري كبير ( $Z = 74$ ) ويمتلك درجة إنصهار كبيرة جداً ( $T_{FW} = 3370^\circ\text{C}$ ). يحاط فتيل التسخين بإسطوانة مشحونة سلباً تدعى بإسطوانة التركيز أو التمرق، وذلك من أجل تجنب تباعد الإلكترونات الصادرة عن الفتيل بسبب تدافع الإلكترونات فيما بينها [12].

أما المصعد (مجمع الإلكترونات) عبارة عن قضيب إسطواني من النحاس تحتوي نهايته المواجهة للقطب السالب (الكاثود) على شريحة مادة الهدف، وهي عبارة عن شريحة معدنية توضع ضمن المصعد في مسار الإلكترونات المعجلة القادمة من الكاثود. وإصطدام الإلكترونات المعجلة بمادة الهدف في بقعة صغيرة نسبياً يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الهدف، لذلك يعد التخلص من هذه الحرارة أحد المتطلبات المهمة عند تصميم مادة الهدف. تنتج الحزمة الإلكترونية عن طريق تسخين الفتيل و ذلك بإمرار تيار تسخين شدته  $I_C$  تبلغ قيمتها بضع أمبيرات (المفعول الكهروحراري). في حين عند استخدام الأشعة السينية في تحليل البلورات Crystallography فإن مادة الهدف في الأنبوب تكون في الغالب مصنوعة من النحاس ( $Z=29$ ) مع استخدام الكوبالت ( $Z=27$ ). ويتكون المصعد من منطقة مميزة تدعى النافذة (وتدعى أيضاً بالمرق أو البؤرة) وهي مصنوعة من البريليوم. ويستخدم اليوم السيراميك كمادة للمصعد ويكون مكان إصطدام الإلكترونات عليه مغطى بالنحاس أو بالتنغستين وقد تصل كفاءة مصعد التنغستين إلى % 0.8 إذا كان يعمل عند جهد مقداره 100 KV [2,12].

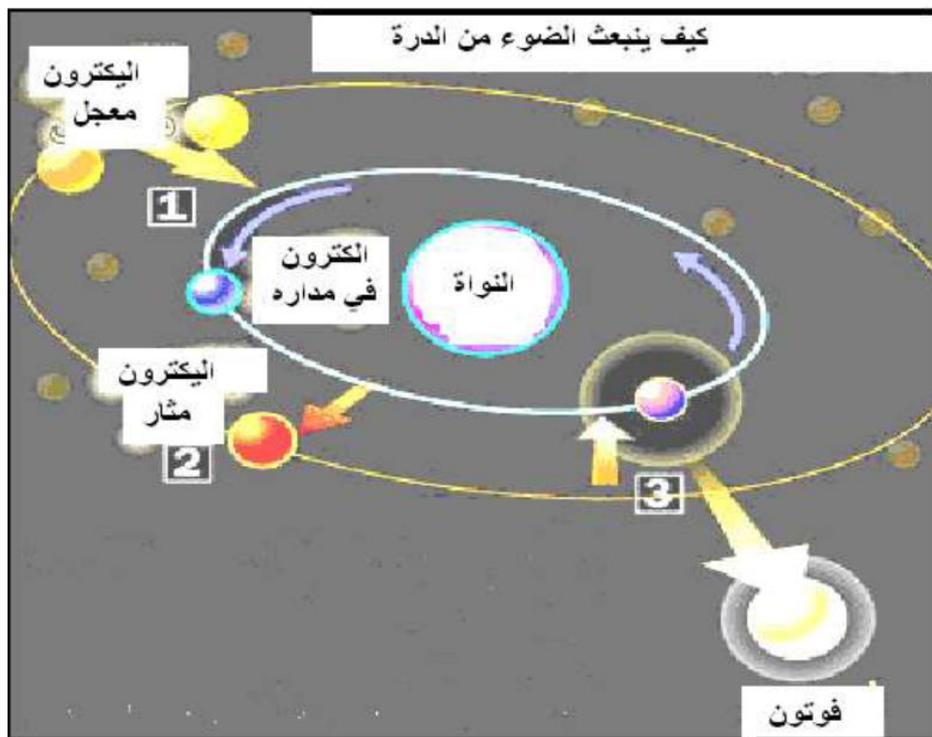




الشكل (2-4): التأثيرات المختلفة الناتجة عن مرور الأشعة السينية عبر المادة [19].

### 2-4-2- آليات إنبعاث الأشعة السينية من المادة :

كان العالم السويدي كارل مان جورج (Karl Man Gorge) الذي حصل على جائزة نوبل عام 1924م أحد الرواد في تطوير طيف إنبعاث أو وميض الأشعة السينية. إذا تعرضت ذرات العناصر لطاقة ما فإنها تمتص كمية من هذه الطاقة مما يسبب إثارة للإلكترونات هذه الذرات فيؤدي إلى قذف بعض الإلكترونات إلى مستوى أعلى من المستوى الذي كانت فيه. في هذه الحالة يقال أن الذرات في حالة إثارة excitation ، وعندما تعود هذه الذرات إلى حالة الإستقرار ثانية (بعد زوال المؤثر) فإنها تطلق الطاقة التي امتصتها ثانية على شكل إشعاع (إما في مجال الضوء المرئي أو غير المرئي) كما هو موضح في الشكل أدناه. حيث يسمى الإشعاع المنطلق بطيف الإنبعاث ويتشكل عادة من نوعين هما الطيف المستمر، والطيف الخطي وكلاهما مفيد في عملية التحليل [20,21].

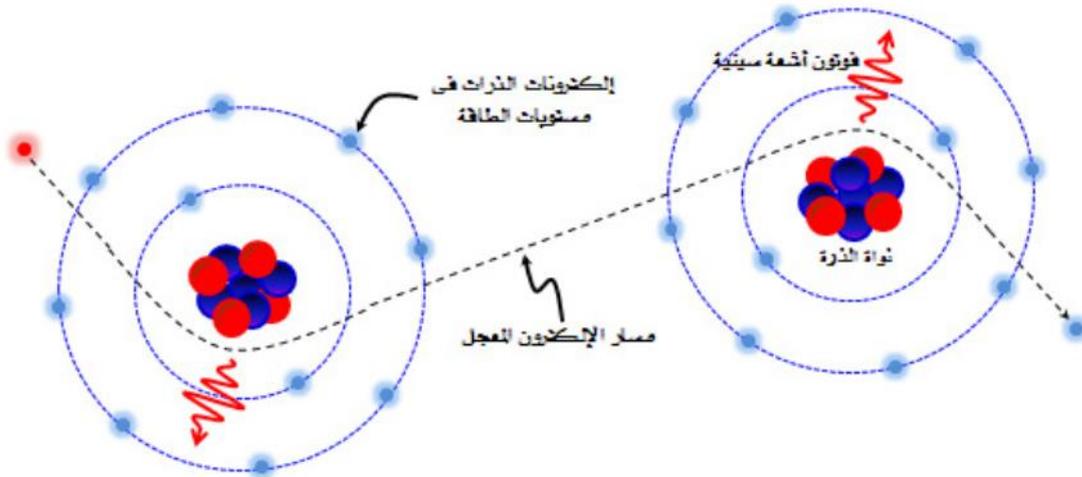


الشكل (2-5) : يوضح إنبعاث الضوء من الذرة [19].

## 2-4-2-1- طيف الأشعة السينية المستمر:

ينتج الإشعاع المستمر (الأبيض) الصادر من مصدر حزمة إلكترونية من التصادمات بين إلكترونات الحزمة وذرات مادة الهدف. فعند كل تصادم يبطن الإلكترون ويتولد فوتون أشعة سينية أي ينبعث الإشعاع عندما يتعجل جسم مشحون. يسمى هذا النوع من الإشعاع بأشعة التوقف والذي ينتج بسبب توقف الإلكترونات المعجلة بالإصطدام [22]. تكون طاقة الفوتون مساوية للفرق في طاقة حركة الإلكترون قبل وبعد التصادم. بشكل عام، تتباطأ حزمة الإلكترونات في سلسلة من التصادمات ويختلف الفقد الناتج في طاقة الحركة من تصادم لآخر، وبالتالي فإن طاقة فوتونات الأشعة السينية المنبعثة تتغير بشكل متصل على مدى واسع من الطول الموجي يتراوح ما بين (400-700) نانومتر. إن أقصى طاقة للفوتون تقابل فقد كامل لطاقة حركة الإلكترون في تصادم واحد [23,24].

يوضح الشكل أدناه، عند حدوث تفاعل بين الإلكترونات المعجلة مع المجال الكهربائي حول أنوية ذرات مادة الهدف، ينتج عنه إنحراف مفاجئ لمسار الإلكترون بفعل قوة كولوم الكهربائية وفقد جزء من طاقته أو طاقته كلها بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية "الفرملة". والطاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ على شكل موجات كهرومغناطيسية طبقاً لنظرية ماكسويل العامة للإشعاع الكهرومغناطيسي [25].



الشكل (2-6): رسم تخطيطي يمثل إطلاق الأشعة السينية المستمرة عند إنحراف الإلكترون المعجل عن مساره [25].

## 2-4-2-2- طيف الأشعة السينية المميزة:

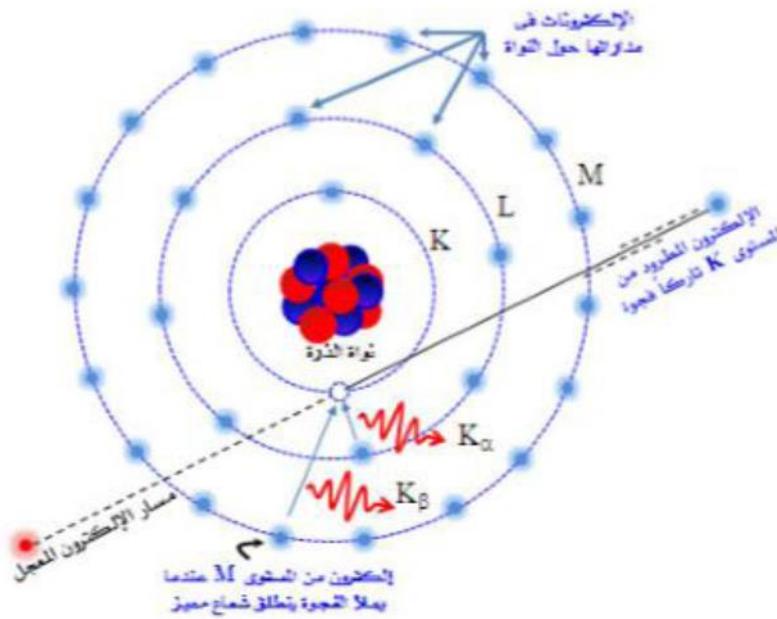
الطيف المميز (الخطي) خاصية أساسية مميزة لذرات عنصر مادة الهدف فلا يوجد عنصران لهما نفس الطيف الخطي، فهي مثل بصمة اليد للإنسان [24]. تفترض نظرية بوهر (Boher) للمستويات الإلكترونية أن الإلكترونات تترتب في مدارات (K, L, M, N) طبقاً للعدد الكمي الرئيسي  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  (إلخ) كما هو موضح في الشكل (2-7). وطبقاً لهذه النظرية كان العالم كوسيل (Kossel) أول من اقترح تفسيراً لمنشئ الطيف المميز (الخطي) [5].

تطرد بعض الإلكترونات ذات الطاقة العالية إلكترونات أخرى من مواقعها المعتادة، في ذرات الهدف. يعني عندما تصل الإلكترونات المسرعة إلى ذرات المصعد فإنها تعمل على إقتلاع إلكترون أو أكثر من الطبقات الداخلية للذرة و ذلك تبعاً لطاقتها الحركية المكتسبة. بعد ذلك تصبح الذرة مثارة (حالة غير مستقرة) وكي تعود إلى إستقرارها السابق يحصل إعادة ترتيب إلكتروني و ذلك بملئ الفراغ الحاصل بالإلكترون ينزل من الطبقات الأعلى أو بواسطة إلكترون حر. إن الإختلاف في طاقة الرابطة لهذا الأخير يظهر على شكل شعاع (خط) سيني مميز أحادي الطاقة ولها طول موجي معين يعتمد على التركيب الإلكتروني للذرة الصادرة عنها الأشعة و ذات تردد (تواتر)  $\vartheta$  تعطى بالعلاقة التالية [12]:

$$\Delta E = h \times \vartheta \quad (5-2)$$

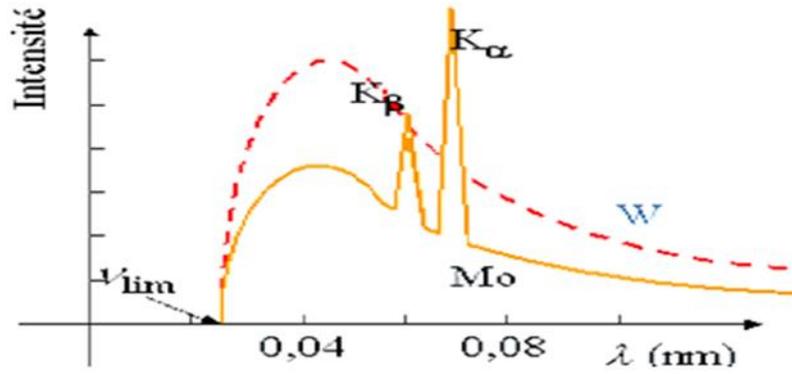
h: ثابت بلانك (  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ j.s}$  ).

$\vartheta$ : تردد الموجة (Hz).



**الشكل (7-2):** إنتاج الأشعة السينية المميزة عند إنتقال إلكترون من المدارات البعيدة عن النواة ليملاً فجوة التي تركها الإلكترون المطرود [25].

عندما يصبح الجهد العالي المطبق كافياً نلاحظ ظهور خطوط تتوضع (تتراكب) على الطيف المستمر، وهذه الخطوط تكون مميزة لذرات مادة المصعد المثارة [12]. الطيف الأوسع ينتج عن إشعاع حراري فعند قذف المادة بالإلكترونات المسرعة جزء من هذه الإلكترونات يكبح معطياً بذلك جزء كبير من طاقته إلى المادة (تصادم مرن) على شكل حرارة فيظهر لنا الطيف المستمر. الطيف الحاد في الشكل وهو يمثل الطاقة بين سويتني الفلورة، حيث يكون لكل نوع من المواد (الذرات) طيف مميز خاص بها فقط و يعتبر من خصائص المادة التي تكشف عنها الأشعة السينية [26].



الشكل (2-8) : يوضح التوزيع الطيفي للأشعة السينية المكون من الطيفين المستمر والمميز [26].

يتغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغير نوع الهدف المستخدم في أنبوبة كوليديج، و  
الجدول (2-1) يعطي بعضاً من تلك الأطوال الموجية للخطوط المميزة [14].

الجدول (2-1) : الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX [14].

العناصر	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)
Ag	0.49707	0.56084	0.56380	0.55941
Mo	0.63229	0.71073	0.71359	0.70930
Cu	1.39222	1.54184	1.54439	1.54056
Ni	1.540014	1.65919	1.66175	1.65791
Co	1.62079	1.79026	1.79285	1.78897
Fe	1.75661	1.93998	1.93998	1.93604
Cr	2.08487	2.29100	2.29361	2028970

## 2-5- إستخدام الأشعة السينية في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة :

تستخدم الأشعة السينية في كثير من المجالات العلمية منها علم البلورات. ساعدت دراسة طيف إمتصاص هذه الأشعة في المادة على جعل الأشعة السينية طريقة لكشف العناصر الداخلة في تركيب المواد المختلفة وتحليلها. في علم دراسة العناصر الصلبة أستخدم إنحراف الأشعة السينية في توضيح وجود تناظر معين في بعض أنواع الجوامد (البلورات) وكانت البداية لدراسة التركيب البلوري للمادة. ويعتبر التحليل بواسطة ( X.R.D ) من الطرق المتطورة والمتقدمة والتي تستخدم في التحليل المعدني لشكل العينة [27].

### 2-5-1- مفهوم الحيود ( الإنعراج ) الأشعة السينية :

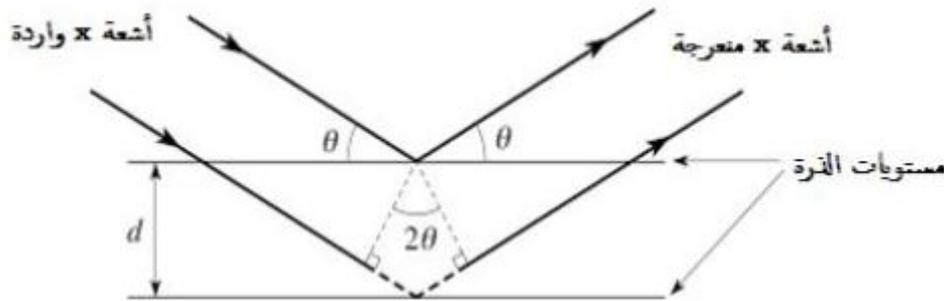
الإنعراج أو الحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، أبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الإنعراج، وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية، فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي أضعاف

مرات من الطول الموجي فإن التداخل يكون بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام يعطي نقطة مظلمة، وتكون المسافة مقدارها  $d$  وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع الشرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي [17].

## 2-5-2- قانون براغ (Bragg Law):

تفاعل الأشعة السينية مع ذرات البلورة يمكن تفسيره بإنتشار أمواج هذه الأشعة بواسطة إلكترونات الذرات، وتداخل الأمواج المنتثرة في مختلف الإتجاهات [28]، لكن في عام 1913م تمكن وليام لورانس براغ (Welham Loranse Bragg) من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، وقد نص القانون على أن ( موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية إنعكاسا منتظما و يحدث الحيود من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلا بناء) [3]. أي أنه تكون شدة الأشعة المنعكسة في إتجاه معين على المستويات المتوازية قوية إذا كانت أمواجها متفقة في الطور، أي كانت فروق المسير بينها مساوية عددا صحيحا من طولها الموجي [28]، الشكل (9-2).

يحدث حيود الأشعة السينية ذات الطول الموجي  $\lambda$  فقط عند زاوية خاصة  $\theta$  تعين من خلالها المسافة البينية  $d$  بين المستويات البلورية [29].



الشكل (9-2) : رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية [29].

يتضح من الشكل (9-2) أنه لا يمكن رصد الأشعة المنعرجة في الإتجاه الذي يشكل الزاوية  $2\theta$  مع إتجاه الأشعة الواردة إلا إذا حققت الزاوية  $\theta$  علاقة براغ (Bragg) الآتية :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (6-2)$$

حيث إن :

$n$  : عدد صحيح.

$\lambda$  : الطول الموجي.

$d_{hkl}$  : المسافة بين المستويات البلورية والتي تحسب من قانون براغ.

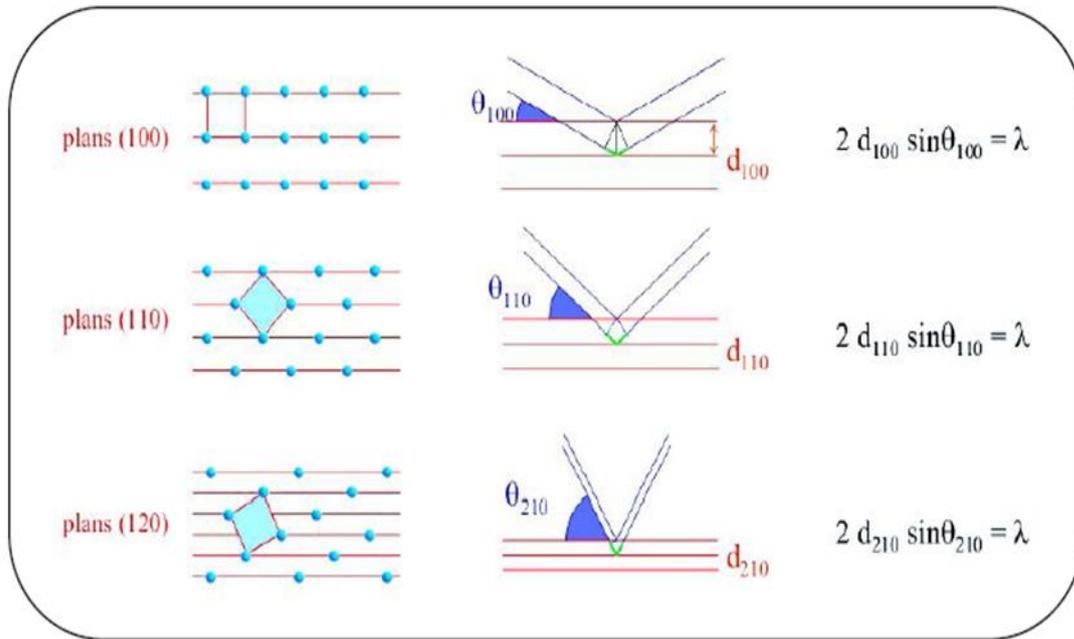
$\theta$  : زاوية سقوط الأشعة السينية (والتي يمكن إستخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الحيود) [30].

حيث يمثل الطرف الأيسر من هذه المساواة فرق المسير بين شعاعين منعكسين على مستويين متوازيين متتاليين [28].

ويحدد قانون براغ شروط معينة من بينها أن تكون المتباينة ( $\lambda \leq 2d$ ) شرطا أساسيا لحدوث إنعكاسات براغ، وهذا يبين سبب في عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري، ويفيد تطبيق معادلة براغ في إيجاد أبعاد خلية الوحدة للشبكة البلورية [32,31].

### 2-5-3- المستويات الشبكية:

ينظر إلى البلورة على أنها مجموعات مختلفة من المستويات الذرية المتوازية. ويعمد عادة الإشارة إلى مجموعة متوازية منها بثلاثة أرقام تدعى قرائن ميلر تكتب بالشكل (hkl)، و من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية  $d_{hkl}$  لكل مستوي، وبمعرفة هذه الأخيرة يحسب مختلف ثوابت الشبكة (a,b,c) ومن ثم تحديد الزمر الفضائية. وتختلف المسافة البينية (d) الفاصلة بين مستويين متتاليين في مجموعة مستويات متوازية من مجموعة إلى أخرى، وتتناقص قيمتها كلما إزدادت قيم قرائن ميلر المعبرة عن مجموعة المستويات. حيث أنه كلما قمنا بتغيير إتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية  $d_{hkl}$  كما هو موضح في الشكل (2-10) [33].



الشكل (2-10): يوضح العلاقة بين إتجاه البلورة والمسافات الشبكية  $d_{hkl}$  المحسوبة [33].

هناك عدة طرق يمكن من خلالها إختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [14].

## 2-5-4- قواعد الإختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة :

الغرض من تجربة الحيود هذه هو الحصول على معلومات كمية عن حجم (ثابت الشبكة a) وشكل (SC, BCC, FCC) خلية الوحدة المميز. تعتمد شدة قمم الحيود على علاقات الطور بين الإشعاع المشتت بواسطة كل الذرات الموجودة في خلية الوحدة. يحدث في كثير من الأحيان تلاشي (غياب) لإحدى القمم المتوقعة بواسطة قانون براغ، ويرجع ذلك إلى أن قانون براغ لا يعالج (لا يتعامل) مع أماكن الذرات ولكن حجم وشكل خلية الوحدة ككل. يسجل الجدول القواعد التي تحكم وجود قمة حيود معينة في الشبكة البرافية المكعبة (SC, BCC, FCC)[5].

جدول (2-2) : قواعد الإختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة [5].

الشبكة البرافية	الإنعكاسات الموجودة	الإنعكاسات الغائبة
مكعب بسيط	كل الأدلة	لا شيء
مكعب متمركز الجسم	$(h+k+l)=$ زوجي	$(h+k+l)=$ فردي
مكعب متمركز الأوجه	الأدلة $h, k, l$ تكون غير مختلطة (الكل زوجي أو الكل فردي)	الأدلة $h, k, l$ تكون مختلطة

## 2-6- الطرق التجريبية لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية :

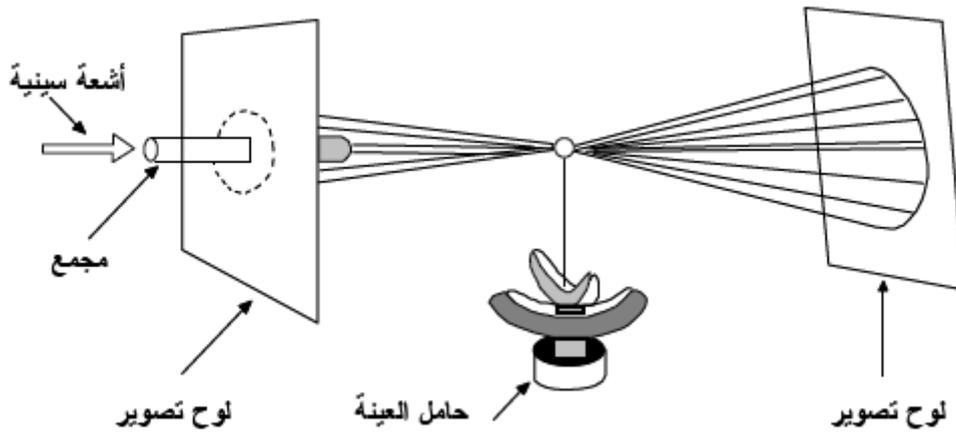
هناك عدة طرق لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق، وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي، ولا يحدث إنعراج الأشعة السينية إلا إذا توافقت قيم  $\lambda$  و  $\theta$  و حققت شرط براغ المذكور سابقا، بمعنى أنه بصفة عامة لا تنعكس حزمة من الأشعة السينية إذا سقطت على بلورة بأي زاوية اختيارية. ومن الناحية التجريبية يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم  $\lambda$  أو  $\theta$  [1,34].

### 2-6-1- الإنعراج من البلورات الأحادية :

مفهوم البلورة الأحادية هي التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي إنقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية). أما إنعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو إحدى الطرق العملية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري أو الجزيئي، إذ تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الإنعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناقل بها عدادات لقياس شدة البيانات [1,35].

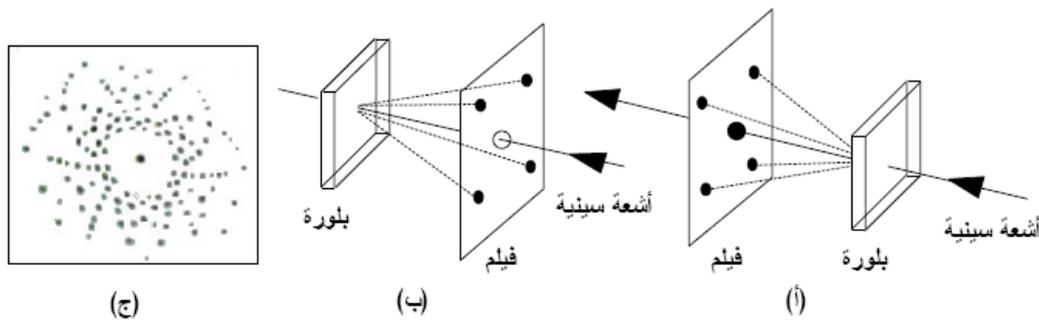
## 2-1-6-1-1- طريقة فون لاوي (Von Laue Law) :

إنها الطريقة التي إستعملها العالم لاوي (Laue) وهي التي سمحت له أن يبرهن على موجية الأشعة السينية وتحديد تناظر وإتجاه البلورات الأحادية المعروفة التركيب (بلورات صغيرة تزيد أبعادها عن 1mm) وذلك بتحليل نموذج حيود الأشعة السينية الناتج، وتكون الأشعة المستخدمة هي الأشعة ذات الطيف المستمر وإتجاهها بالنسبة للبلورة إتجاه ثابت. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط الأشعة السينية  $\theta$  وتغير الطول الموجي  $\lambda$  لتحقيق قانون براغ المعروف. يتم ذلك عن طريق سقوط شعاع أبيض من الأشعة السينية على بلورة أحادية ساكنة (وبالتالي تكون  $\theta$  ثابتة لجميع مستويات البلورة) كما هو موضح في الشكل (2-11). يتم تثبيت البلورة بحيث يكون لها توجيه ثابت بالنسبة لحزمة الأشعة الساقطة ويتم وضع لوح تصوير (فيلم) أمام البلورة بشكل عمودي على الأشعة الساقطة ولوح تصوير آخر خلفها. يكون اللوح الأمامي مثقوبا من المنتصف لمرور الأشعة الساقطة [5,36,16].



الشكل (2-11) : التركيب التجريبي لحيود الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوي [5].

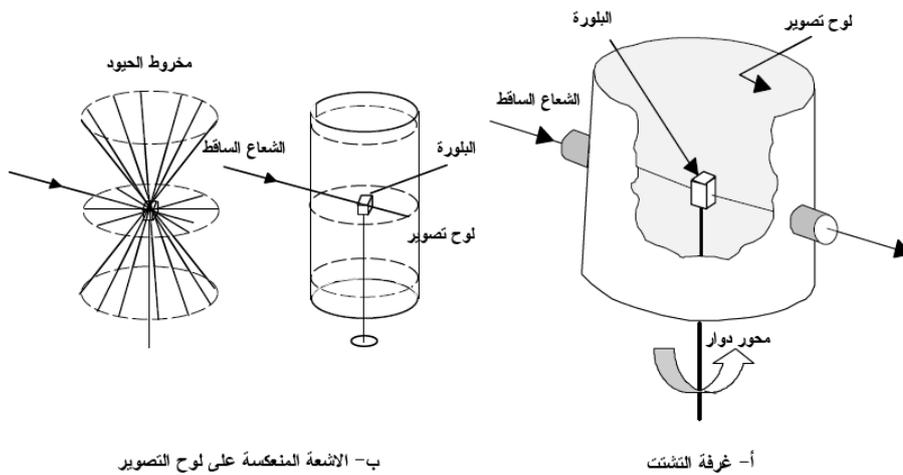
يمكن تحليل نماذج حيود الأشعة المشتتة النافذة أو الأشعة المشتتة المرتدة بالانعكاس من البلورة والتي يتم الحصول عليها على ألواح التصوير كما هو مبين في الشكل (2-12) الجزئين (أ) و (ب) على الترتيب. و نتيجة إنعكاسات كل مجاميع المستويات المتوازية يظهر نموذج الحيود والذي يكون على هيئة بقع (تلطخات) على لوح التصوير موزعة بصورة تظهر توجه البلورة كما هو موضح في الجزء (ج) [5].



الشكل (2-12) : حيود لاوي في (أ) نمط الأشعة النافذة، (ب) نمط الأشعة المرتدة بالانعكاس و (ج) نموذج تداخل أشعة نافذة [5].

## 2-1-6-2- طريقة البلورة الدوارة :

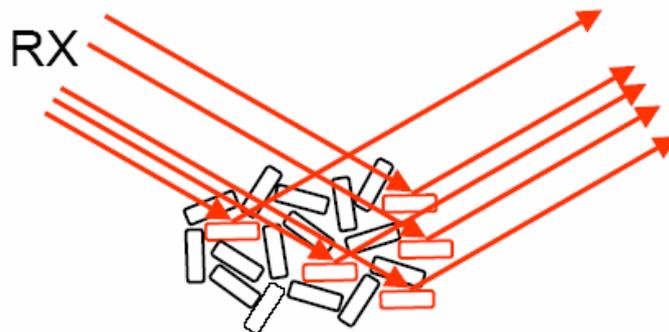
ففي طريقة البلورة الدوارة تعرض كل المستويات البلورية للأشعة السينية بواسطة تدوير البلورة المراد دراستها حول محور عمودي على منحنى الأشعة وحيدة اللون الساقطة عليها، وتكون البلورة محاطة بفيلم حساس للأشعة السينية على شكل إسطوانة ينطبق مولدها على محور الدوران. بهذا الشكل تتعرض مختلف مجموعات المستويات البلورية المتوازية للأشعة وتحدث إنعكاسات عظمى في الإتجاهات التي تتحقق من أجلها علاقة براغ. تكون الإنعكاسات العظمى على المستويات الموازية لمحور الدوران (الشاقولي) واقعة في المستوي الأفقي. أما تلك التي تحدث على المستويات الأخرى (المائلة بالنسبة إلى محور الدوران) فستكون فوق هذا المستوي الأفقي أو تحته [37].



الشكل (2-13): آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة [5].

## 2-6-2- الإنعراج من المساحيق :

المسحوق يعرف في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرو متر، هذه البلورات الصغيرة جدا في الحجم تكون حبيبات المسحوق التي تعرف ب (Le grain) وتكون موزعة بشكل عشوائي، وبالتالي فهي تحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [1].

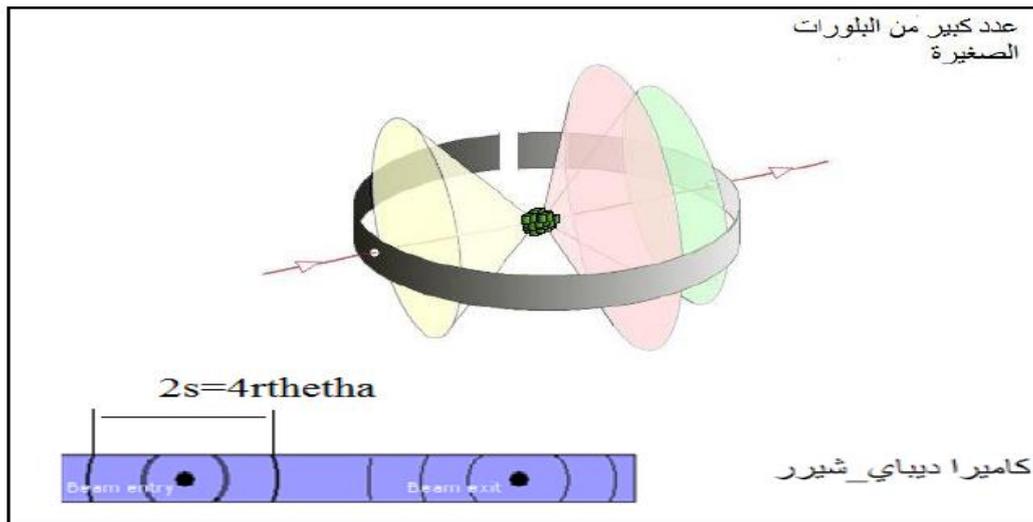


الشكل (2-14) : التوجيه الأفضل للحبيبات [13].

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكون حبيبات المسحوق نتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن حتى تكون منها عينة لتصوير الإنعراج، حيث تستخدم اليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الإنعراج الآلي الأولى تعرف بألية ديبياي- شيرر والثانية جهاز الإنعراج الآلي من المساحيق لكن المبدأ واحد في كلاهما [38,1].

## 2-6-2-1- آلية ديبياي- شيرر :

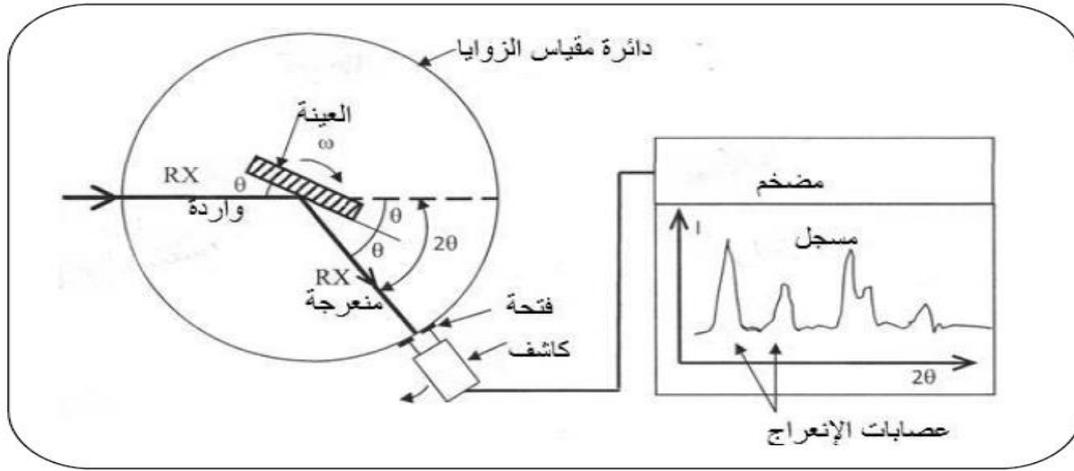
كان ديبياي قد إكتشف عام 1910م طريقة التحليل البنائي للمواد البلورية التي على شكل مسحوق بواسطة أشعة X ، وإشترك معه في هذا بول شيرر وأطلق على هذه الطريقة إسم طريقة ديبياي - شيرر. وتعتمد هذه الطريقة على وضع مسحوق في طريق حزمة أشعة أحادية الطول الموجي. وبما أن المسحوق يحتوي على بلورات صغيرة إتجاهاتها موزعة عشوائيا كما ذكرنا سابقا، فإن كل مستويات الإنعراج متاحة لكي يحدث الإنعراج و يكون لكل مجموعة من المستويات مخاريط من الأشعة المنعرجة و التي تسجل في فيلم على شكل مجموعة من الدوائر. وبتحليل أنصاف أقطار هذه الدوائر والزوايا  $\theta$  يكون من الممكن تحديد معاملات ميلر (hkl) لأي إنعكاس محدد ويساعد هذا في حساب المسافات الذرية الفاصلة وذلك بمعرفة موجة الأشعة المستخدمة [39,36].



الشكل (2-15) : رسم توضيحي لطريقة ديبياي-شيرر [40].

## 2-6-2-2- جهاز الإنعراج الآلي :

صمم هذا الجهاز ليعمل وفقا لطريقة ديبياي- شيرر بإستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، كما هو موضح في الشكل (2-16)، عند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكون أشعة منعرجة تلنقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي  $2\theta$  بالتقاطها، بحيث يكون دوران العداد مصحوبا آليا بدوران العينة بزواوية  $\theta$  وهذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والإنعكاس منها متساويتين دائما، وهو النظام الضروري للإحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الإنعكاسات الضعيفة [1].



الشكل (2-16) : التركيب التجريبي لجهاز الإنعراج الآلي [14].

إذ أن هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الإنعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين  $d_{hkl}$ ،  $I$  أو  $\theta_{hkl}$ . ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات  $(d_{hkl}, I)$  أو  $(\theta_{hkl}, I)$  إنطلاقاً من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، هذه القوائم تم إعدادها مسبقاً و وضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ب(A.S.T.M). ويمكن من خلالها تعيين وسائط الخلية البلورية الطور وبالتالي تحديد ماهية المادة [41].

## 7-2- خلاصة الفصل :

تم التطرق في هذا الفصل إلى إنعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها أحادية البلورة و المسحوق، لذلك حاولنا في هذا الفصل الإلمام بكل ما يخص هذه التقنية بداية بطبيعتها وطريقة إنتاجها والأطياف المميزة لها، وصولاً إلى استخداماتها في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة وفي الأخير ختمنا ببعض الطرق التجريبية للإنعراج.

## 2-8- مراجع الفصل الثاني :

- [1] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر (2005).
- [2] د. صالح محمد متولي، "الأشعة السينية الفوائد و المخاطر"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم و التقنية KACST، الرياض (2015).
- [3] ك. بن ساري، ز. عزاوي، "تأثير الخطأ التجريبي في حساب حجم الحبيبات باستعمال الأشعة السينية" ، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2017).
- [4] د. اسكندر منيف، "بنية المادة الكثيفة: البلورات"، الهيئة الوطنية للأولمبياد العلمي السوري، دمشق (2013).
- [5] مصطفى يوسري، "الباب الخامس – حيود الأشعة السينية في البلورات -5"، جامعة المنصورة، مصر (2016).
- [6] خ. رزاق هبلة، ر. طالبي، "تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3.8}$ " ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2018).
- [7] N. HAMDOUNI, "SPECTROSCOPIE ET STRUCTURE CRISTALLINE DU DIBROMODURENE", mémoire magister en physique, université mentouri Constantine, Algérie (2007).
- [8] هـ. أ. الخطيب، "مبادئ الإشعاع و الوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري العلمية، عمان-الاردن.
- [9] د. أحمد فؤاد باشا، د. محمد نبيل يس، د. فوزي حامد عبد القادر، د. شريف أحمد خيرى، "أساسيات العلوم الفيزيائية"، دار الفكر العربي، الطبعة الأولى (2007).
- [10] M. LIFA SAID, "Synthèse Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $Na_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , et de l'acide oxalique  $2[1/2(C_2H_2O_4)] C_2H_1O_4^- (H_3O^+) 2(H_2O)$ ", mémoire magister en chimie, université mentouri Constantine, Algérie (2009).
- [11] ط. عذاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر و التوزيع القاهرة ، مصر (2008).
- [12] البحث الخامس، "الأشعة السينية The X-rays"، جامعة الاندلس للعلوم الطبية، جامعة سوريا.
- [13] س. تامة، "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب  $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).
- [14] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الإمتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2012).

- [15] ك. بكاكرة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب  $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$ " ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر(2015).
- [16] أ. د. محمود نصر الدين، "الأشعة السينية و بعض تطبيقاتها"، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس(2008).
- [17] الزبيدي، "الفيزياء الحديثة"، رجب 1427 هـ.
- [18] المحاضرة السابعة، "الأشعة السينية The X-rays"، جامعة الأندلس للعلوم الطبية، جامعة سوريا.
- [19] ن. علاء جليل، "طيف الأشعة السينية X-ray Spectrum"، كلية العلوم قسم الكيمياء، جامعة القادسية.
- [20] [http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/pubdoc\\_10\\_8274\\_1405.docx](http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/pubdoc_10_8274_1405.docx)
- [21] د. عمر بن عبد الله الهزازي، "الفصل الرابع الحالة الصلبة"، السعودية.
- [22] <http://www.uotechnology.edu.iq/appsciences/filesPDF/physics/lectures/4c/6-test3.pdf>.
- [23] مصطفى يوسري، "التحليل الآلي: النظرية والتطبيق - الجزء الأول - الطرق الطيفية-1"، جامعة أم القرى وجامعة المنصورة، جانفي (2018).
- [24] أ. تغريد جواد صيام، "الوحدة الأولى (الطيف الذري)"، مدرسة دلال المغربي "أ".
- [25] د. صالح محمد متولي، "الأشعة السينية الانتاج و الخصائص"، مقدمة في الفيزياء الحديثة، جامعة الملك فيصل، المملكة العربية السعودية (2015).
- [26] ع. بابكر حسب الرسول العطا، ت. يوسف عبد الدائم عيسى، ت. ناصر أحمد على، "تحديد تراكيز العناصر المكونة للشعر باستخدام جهاز فلورة الأشعة XRF السينية"، درجة البكالوريوس في الفيزياء، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا، (2016).
- [27] ع. إدريس السيد إدريس، "دراسة مواد البناء البديلة في منطقة البحر الأحمر (المواد البوزولانية)"، دراسة مقدمة لنيل درجة الماجستير في الجيولوجيا الهندسية، كلية الدراسات العليا جامعة النيلين الخرطوم، السودان (2012).
- [28] م. العيد مشري، "دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثبان ورقلة وعلى ناقلتيه الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية"، أطروحة دكتوراة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2016).
- [29] س. بضيف، "تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة و حساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، أطروحة دكتوراة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2016).
- [30] S. HAZIZA, E. DELEPROTE, "Introduction à la Diffraction par Rayon X", ENS Cachan (2014).

- [31] أ.ديسري مصطفى، "فيزياء الحالة الصلبة، الجزء الأول"، منشورات دار الأكاديمية للطباعة و التأليف والترجمة و النشر ، ليبيا (2007).
- [32] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", Printed in the United States of America, (2005).
- [33] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيرى، "سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي القاهرة، مصر (2005).
- [34] ش. كيتل، ي. ليتو، م. فرج، "المبادئ الأساسية في فيزيقا الجوامد"، مكتبة النهضة المصرية، القاهرة (1962).
- [35] ف. فقير، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب  $SrFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2014).
- [36] س. حريز بالقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$  باستعمال إنعراج الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2013).
- [37] أ. د فوزي عوض، أ. د محمد عبد الحفيظ، د. عبد العزيز الزغبى، م. أ فاتن الفيل، م. أ مجد حماد، "الفيزياء العملية (7) فيزياء الجسم الصلب"، منشورات جامعة دمشق، (2013-2014م).
- [38] أ. حرابي، "دراسة الخصائص الفيزيائية والنشاط الحيوي للهيدروكسيباتيت الطبيعي  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ "، مذكرة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر (2009).
- [39] م. نصيرة، "إستعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب  $CaFeO_{2.5}$ " ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر (2012).
- [40] m. bieringer, " neutron powder diffraction", 10<sup>th</sup> canadian neutron summer school, university of manitoba, (2009).
- [41] G. Pierre, "Introduction à la matière la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", université de Bordeaux, France (2012).

# الجزء العظمي

# الفصل الثالث

تحضير و دراسة  
الخواص البلورية للمركب



**3-1- مقدمة :**

تعتبر ظاهرة إنعراج الأشعة السينية من أهم التقنيات التجريبية الأكثر استخداما في العالم لتحديد البنيات البلورية لمختلف المركبات الكيميائية، وهذا ما يؤدي الى تسهيل دراسة الخواص الفيزيائية للمواد من أجل إيجاد حلول للعوائق التي تقف أمام استخدامها في مختلف المجالات، وبالتالي توسيع نطاق استعمالها. لأن الحصول على بلورة وحيدة في الحقيقة بطرق التحضير الأخرى المعروفة حاليا أمر صعب نسبيا ومكلف جدا.

لقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطوير أجهزة الإنعراج الآلية وبرامج محاكاة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج Rex Powder Diffraction [1]، Fullprof [2]، GSAS [3]، MAUD [4]، هذا الأخير الذي نعتمده في هذه الدراسة.

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير و دراسة الخواص البلورية للمركب ( $SrFeO_{2.5+\delta}$ ) حيث تم تحضير العينة على شكل مسحوق بثلاث طرق : طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول هلام بالأكاسيد ثم بالنترات، ثم دراسته بواسطة إنعراج الأشعة السينية و رسم البنية الموافقة للمركب المدروس. سنعرض النتائج التي تحصلنا عليها في هذا الفصل.

**3-2- الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينة :****3-2-1- طريقة المحلول الصلب التقليدية (Solution Solide):**

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الأكاسيد أو الكربونات كمواد أولية في التحضير، تتميز بكونها تمكننا من الحصول على مركبات متبلورة عالية النقاوة للمركب المحضر نظرا للإنطلاق من مركبات أولية لا تحوي على شوائب، كما أن البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبيا بالمقارنة مع البلورات الناتجة بطرق أخرى كطريقة Sol-Gel [5]. تمر طريقة المحلول الصلب التقليدية بمرحلتين هما:

**3-2-1-1- مرحلة الخلط و السحق :**

هي مرحلة مهمة في دورة التحضير تهدف إلى الحصول على خليط متجانس عن طريق السحق في الهاون يدويا [6].

**3-2-1-2- مرحلة الكلسنة :**

هذه العملية تهدف لتحويل الخليط الى طبيعة مبلورة وقوية، حيث يتم فيها نزع الكربون من المزيج في درجة حرارة ملائمة، وذلك بإنطلاق غاز  $CO_2$ . إن درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك مرتبطان بعدة عوامل منها الوسط المحيط بالمادة خلال المعالجة حيث كلما قل ضغط  $CO_2$  كلما كانت درجة حرارة التفكك اللازمة لذلك أقل [7].

**3-2-2- طريقة محلول هلام (Sol-Gel):**

على الرغم من إكتشاف هذه الطريقة منذ حوالي 200 سنة، فقد أخذت هذه الطريقة موضعها في الصناعة منذ ستينيات القرن الماضي، وقد تزايد استخدامها في السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات لا تملكها طرق الإصطناع التقليدية كطريقة المحلول الصلب. تعتبر هذه الطريقة موجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها لبني زجاجية (لا بلورية) صلبة عند درجات حرارة منخفضة، ويمكن تعريفها من وجهة نظر تيرموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول). يمكن بهذه الطريقة الحصول على مواد معينة بخواص متجانسة ومطلوبة تطبيقياً، و تهدف لتطوير عدة أنواع من السيراميك و مستخدمة أكثر في السنوات الأخيرة لتطوير أفلام رقيقة على أساس PZT [8]، تمر هذه الطريقة بثلاث مراحل هم:

**مرحلة 1:** (إذابة المركبات)، إذابة الأكاسيد في حمض النتريك  $HNO_3$  ، أما مركبات النترات تذاب في ماء مقطر أو محلول كيميائي آخر.

**مرحلة 2:** (إضافة المواد العضوية)، حمض الستريك  $(H_3(C_6H_5O_7)H_2O)$  و غليكول الإيثيلين  $(CH_2OH)_2$ .

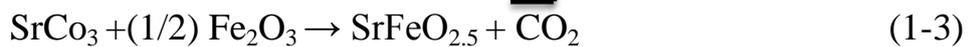
**مرحلة 3:** (الإحتراق)، يسخن الهلام المتشكل حتى يصل لمرحلة الإحتراق، ثم تجفف العينة في مجفف خاص و في الأخير تسحق العينة في هاون وتتحصل على المسحوق الابتدائي الذي يتبع بدوره بمعالجتي الكلسنة و التليد [9].

**3-3- تحضير العينات (المساحيق):**

تم القيام بتحضير عينة مركب البرونمليريت  $Sr Fe O_{2.5+\delta}$  باستعمال ثلاث طرق:

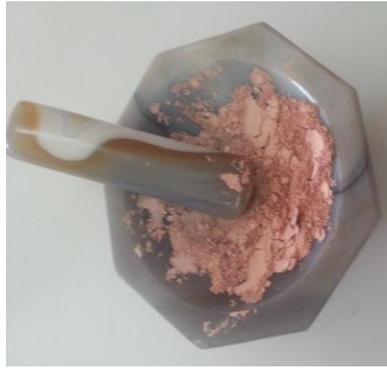
**3-3-1- طريقة المحلول الصلب التقليدية (Solution Solide):**

قصد تحضير عينة لمركب البرونمليريت ذو الصيغة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  على شكل مسحوق بواسطة طريقة الإنحلال الصلب التقليدية (Solution Solid)، تم وزن كميات متكافئة من مركبات الأكاسيد التالية  $SrCo_3$  (Aldrich 99.9%)،  $Fe_2O_3$  (Aldrich 99%) في ميزان حساس. ثم تطحن هذه المساحيق مع بعضها البعض في هاون من الأغات (Mortier en Agate) مطولا و بشكل جيد حتى الإمتزاج التام للأكاسيد السابقة وفق المعادلة الكيميائية التالية:

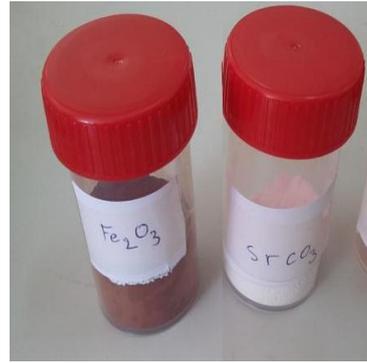


بعد ذلك يتم وضع المسحوق في إناء مصنوع من مادة البلاتين في فرن خاص من نوعية Nobertherm عند درجة حرارة  $1000^\circ C$  لمدة 12 ساعة (ليلة كاملة) لتكليس الخليط. ثم يتبع بمعالجة التليد عند درجة حرارة  $1200^\circ C$ . تعاد هذه العملية وفي كل مرة تسحق العينة وتعاد إلى الفرن.

الشكل التالي يوضح خطوات تحضير المركب:



2- طحن الأكاسيد في الهاون.



1- وزن الأكاسيد.



4- وضع العينة في الفرن.



3- إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية.



6- الشكل النهائي للعينة.



5- إخراج العينة من الفرن وسحقها.

الشكل (1-3) : خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بالطريقة الصلبة، تمت معالجة العينة عند درجة حرارة  $1000^{\circ}C$  مرة واحدة.

### 3-3-2- طريقة محلول-هلام (Sol-Gel):

#### 3-3-2-1- طريقة محلول هلام بالأكاسيد :

تم استخدام مركبات الأكاسيد التالية  $SrCO_3$  (Aldrich 99.9%)،  $Fe_2O_3$  (Aldrich 99%) كمواد أولية في تحضير مركب البرونمليريت  $SrFeO_{2.5+\delta}$ . تم وزن كمية متكافئة منها في ميزان حساس.

خطوة 1: إذابة الأكاسيد الموزونة بوضعها في بيشر و إضافة كمية من حمض النتريك  $HNO_3$ . باستعمال جهاز الرج المغناطيسي حتى الإنحلال التام لها (الحصول على محلول متجانس).

خطوة 2: (إضافة المواد العضوية)، عند تحقق الذوبان الكلي لجميع المحاليل نحصل على محلول متجانس. يتم إضافة كمية من حمض الستريك Acid Citrique  $(H_3(C_6H_5O_7)H_2O)$  بنسبة محسوبة و حجم من محلول غليكول الإيثيلين  $(CH_2OH)_2$ . ثم نضيف قطرات بالسحاحة من محلول الأمونياك  $(NH_4OH)$  (لتعديل PH المحلول). نتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة مساحيق المركبات المستعملة يتشكل ما يعرف بإسم " Sol " وهو أشبه بمائع تعلق به رواسب لحبيبات فائقة النعومة. يوضع المحلول المتشكل مرة أخرى على جهاز الرج المغناطيسي ويترك المزيج حتى يصبح على شكل هلام.

خطوة 3: يسخن الهلام بزيادة درجة الحرارة، حتى تصل إلى الإحتراق، ثم نقوم بتجفيف العينة في مجفف حتى تصبح على شكل مسحوق، ثم يسحق هذا الأخير جيدا في هاون من الآغات (Mortier en Agate) للحصول على المسحوق الابتدائي الذي يتبع بدوره بمعالجتي الكلسنة و التلييد.

معالجة العينة المتحصل عليها تحت درجة حرارة  $700^\circ C$  مرة الأولى (كلسنة)، و عدة مرات عند درجة حرارة  $800^\circ C$  (التلييد).

الشكل التالي يوضح خطوات التجربة:



2- إضافة الأمونياك لتعديل PH.



1- إذابة الأكاسيد في  $HNO_3$ , ثم

إضافة إيثيلين غليكول وأسيد ستريك.



4- إحتراق الهلام المتشكل.



3- تشكل الهلام.



6- وضع العينة في الفرن للتجفيف.



5- المسحوق الإبتدائي.



8- وضع العينة في فرن  $700^{\circ}C$  المرة الأولى.



7- طحن العينة بعد التجفيف.



9- الشكل النهائي للعينة.

الشكل (2-3) : خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بطريقة محلول-هلام بالأكاسيد.

## 3-2-3-2- طريقة محلول هلام بالنترات :

يتم الإنطلاق في المرحلة الأولى عادة من نترات العناصر المكونة لعينة المركب كمواد أولية، فمثلا في حالة مركب البرونمليريت  $SrFeO_{2.5+\delta}$  نستعمل كل من: نترات السترونسيوم  $Sr(NO_3)_2$  ونترات الحديد  $Fe(NO_3)_3$ .

خطوة 1: نقوم بوزن كميات متكافئة في ميزان حساس، ثم يتم وضعها في بيشر و إضافة الماء المقطر ثم تخلط باستعمال جهاز الرج المغناطيسي حتى الحصول على محلول متجانس. باقي خطوات التجربة نفس خطوات طريقة محلول هلام بالأكاسيد.

الشكل التالي يوضح البعض من خطوات التجربة، الخطوات الأخرى مثل الطريقة السابقة.



2 - هلام بعد الإحتراق.



1- إذابة النترات في ماء مقطر.



4- العينة بعد إخراجها من الفرن.



3- طحن العينة بعد الحرق في الهاون.



5- شكل العينة النهائي.

الشكل (3-3) : خطوات تحضير العينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بطريقة محلول-هلام بالنترات.

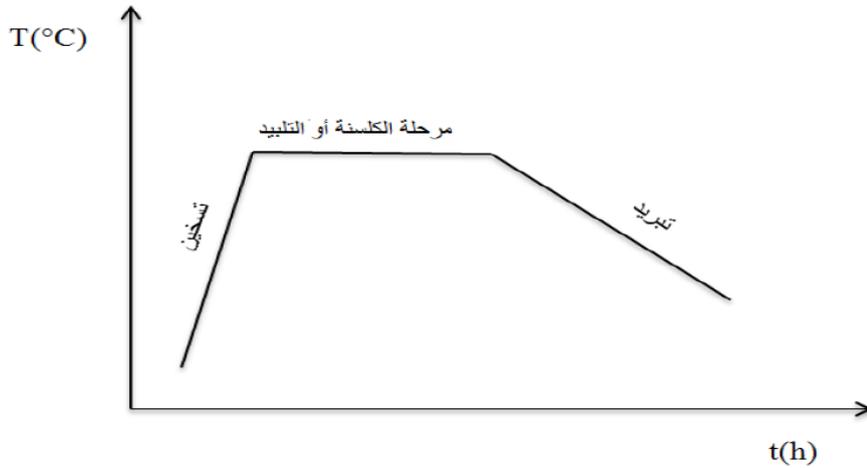
## 3-3-3- الكلسنة:

هي معالجة حرارية الغرض الأساسي منها هو نزع عنصر الكربون من المسحوق الناتج من مزج المركبات الأولية وذلك بتبخر غاز  $CO_2$  خلالها، المدة المستغرقة لهذه المعالجة الحرارية في حالة التفاعل الصلب وفي حالة محلول هلام عدة ساعات [10]. ولذلك فقد تم كلسنة مساحيق عيناتنا داخل إناء مصنوع من مادة البلاتين في درجة حرارة  $1000^{\circ}C$  في حالة التفاعل الصلب لمدة 12 ساعة، و  $700^{\circ}C$  في حالة محلول هلام بالأوكسيد ثم بالنترات لمدة 10 ساعات، في فرن من نوعية Nobertherm.

## 3-3-4- التلييد :

تعتبر هذه المرحلة أساسية وضرورية وهي معالجة حرارية عند درجات حرارة قريبة من درجة الإنصهار، حيث تمكن هذه المرحلة من نمو حبيبات المسحوق المكلسن والتقليل بذلك من الفجوات داخل العينة وأيضا فإن التلييد لساعات طويلة يقلل بكثير من الأطوار الشائبة، حيث إن التقليل من الفجوات بين الحبيبات يحسن من خصائص النقل فتزداد بذلك كثافة التيار الكهربائي  $J_c$  المار في العينة [11].

بالنسبة لعيناتنا فقد تمت عملية التلييد في درجة حرارة  $1200^{\circ}C$  في حالة التفاعل الصلب لمدة 12 ساعة، و  $800^{\circ}C$  في حالة محلول هلام بالأوكسيد و بالنترات لمدة 10 ساعات داخل نفس الفرن السابق، تعاد العملية عدة مرات متتالية بنفس درجة الحرارة وسحق العينات بعد كل معالجة. كما يبينه الشكل (3-4).



الشكل (3-4) : مخطط المعالجات الحرارية التي تخضع لها العينات في مرحلة الكلسنة والتلييد.

### 3-3-5- تشكيل الأقراص:

تتم عملية تشكيل الأقراص إنطلاقاً من المساحيق المكلّسة، باستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي (Specac) تحت ضغط قدره  $4\text{Tonnes/cm}^2$  وباستعمال قالب مصنوع في المخبر كما هو مبين في الشكل (5-3).



3- القرص.



2- القالب المستعمل في تشكيل الأقراص .



الشكل (5-3) : مرحلة تشكيل الأقراص.

### 3-4- النتائج ومناقشتها:

#### 3-4-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الإنعراج الآلي:

تعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر شيوعاً و الأكثر استعمالاً لتحديد بنية المركبات غير العضوية. ومن أجل الحصول على مخطط الإنعراج للمركب  $SrFeO_{2.5+\delta}$  توضع كمية من هذا الأخير على شكل مسحوق محضر بثلاث طرق (طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول-هلام بالأكاسيد، طريقة محلول-هلام بالنترات) في جهاز الإنعراج الآلي من نوع PROTO AXRD. ذو تركيبة  $(\theta-2\theta)$  كما يوضحه الشكل (3-6)، حيث يتم إسقاط أشعة سينية خاصة بالنحاس  $CuK\alpha$  أحادية الطول الموجي (أحادي اللون)  $\lambda=1.5418\text{\AA}$  على المسحوق لتنتج من خلاله، يتم الحصول على مخطط يسجل قيم الزوايا  $2\theta$  في المجال  $(20-80^\circ\text{C})$  بدلالة شدة إنعراج الأشعة السينية. يكون جهاز الإنعراج متصل بجهاز حاسوب ليسجل النتائج ويخزنها آلياً في درجة حرارة الغرفة، والذي بدوره يكون مقرون بنظام يسمح بعرض النتائج تلقائياً. لتتم معالجتها باستخدام (البطاقات المرجعية " A.S.T.M "، برنامج MAUD).



الشكل (3-6) : جهاز الإنعراج الآلي من نوع PROTO AXRD.

## 3-4-2- تحضير العينة لإجراء قياس بواسطة حيود الأشعة السينية :

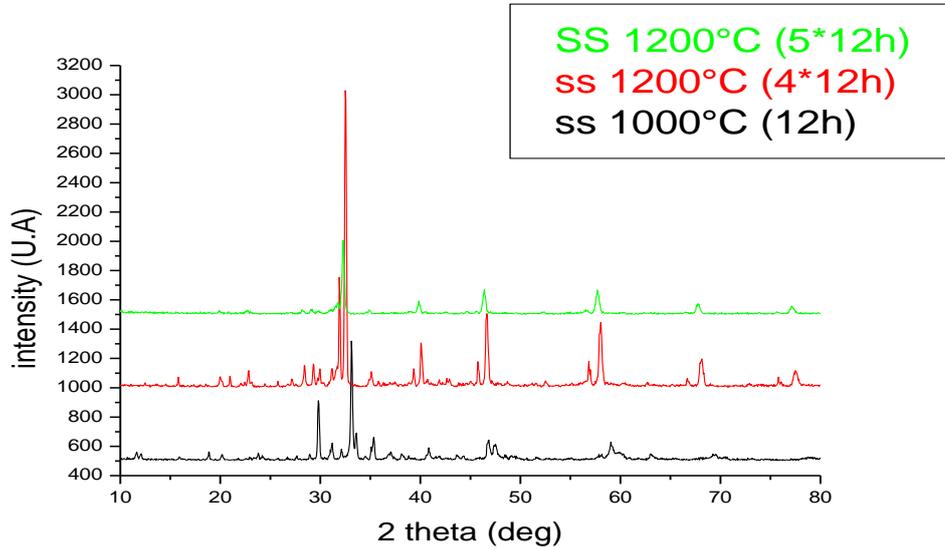
يتم تحضير مسحوق العينة بواسطة سحق يدوي لبضع دقائق، للحصول على جسيمات صغيرة، و ذلك لضمان نتائج جيدة. يوضع المسحوق على حامل العينة، ثم يضغط يدويا بواسطة صفيحة زجاجية للحصول على سطح مستو. هذه العملية ضرورية لتسجيل مخطط حيود الأشعة السينية [12].

الأدوات المستعملة في عملية تحضير العينة للقياس بواسطة XRD موضحة في الشكل (3-7).

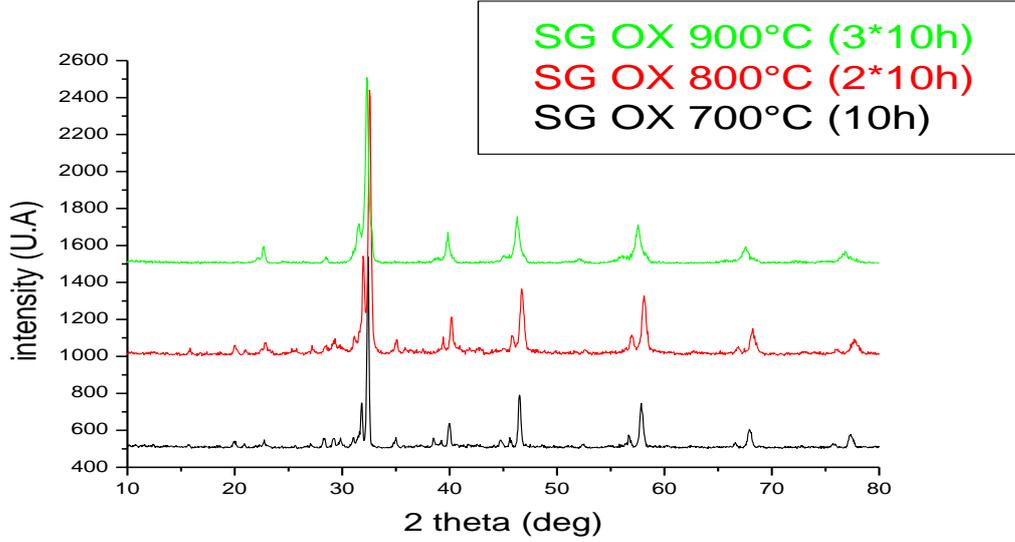


الشكل (3-7) : أدوات تحضير عينة قياس XRD.

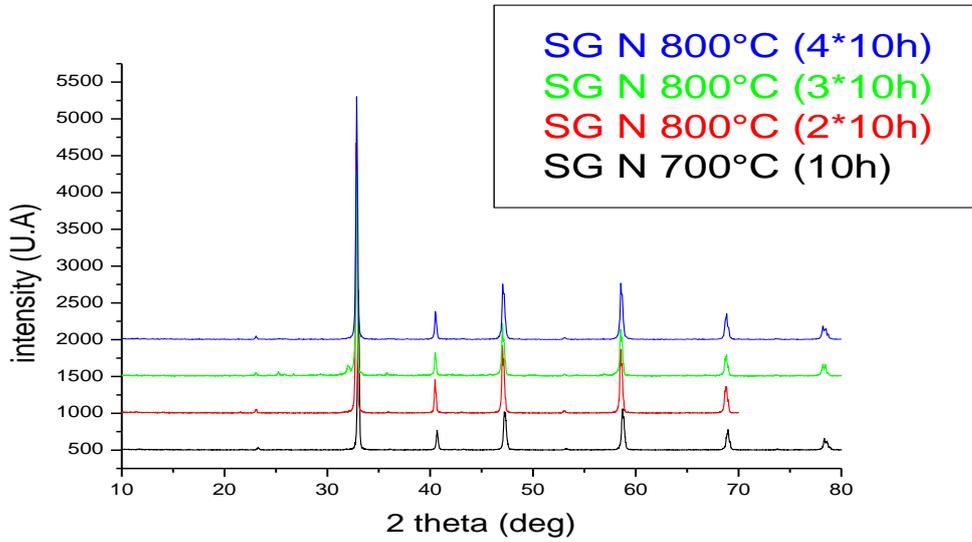
المنحنيات المتحصل عليها بعد عملية الإنعراج للعينات من المركب المدروس موضحة في الشكلين (3-8) و (3-9) و (3-10).



الشكل (3-8) : طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة المحلول الصلب عند عدة معالجات حرارية.



الشكل (9-3) : طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة محلول-هلام بالأكاسيد عند عدة معالجات حرارية.



الشكل (10-3) : طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.5+\delta}$  محضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات عند عدة معالجات حرارية.

## 3-4-2- معالجة البيانات :

## 3-4-2-1- معالجة البيانات باستعمال البطاقات المرجعية (ASTM) :

في هذه المعالجة تم استعمال المركبات المرجعية التالية :

الجدول (3-1) : معلومات خاصة بالمركب المرجعي.

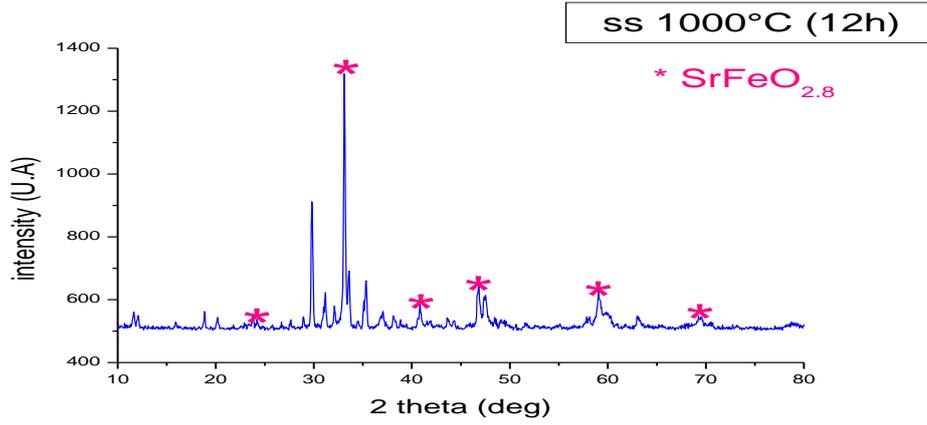
أبعادها البلورية	الزمرة الفضائية	نوع البنية البلورية	رقم البطاقة	إسم المركب
$a=7.7870$	$Fm\bar{3}c$	مكعبة	98-015-4928 (أنظر الملحق C)	$Sr_1Fe_1O_{2.8064}$

من أجل التأكد من إمكانية تحصلنا على المركب المراد دراسته من عدمه، قمنا باستعمال البطاقات المرجعية المحتملة لتفاعل Sr و Fe و O، إتضح من النتائج المتحصل عليها أننا تحصلنا على المركب  $SrFeO_{2.8}$  عوضاً عن مركب  $SrFeO_{2.5+\delta}$  أي أن  $(\delta=0.3)$ ، و هذا راجع لعدة احتمالات عدم استعمال الأزوت السائل عند عملية التبريد. «عدم توفره في المخبر»، و كذا كون Sr عنصر غير مستقر.

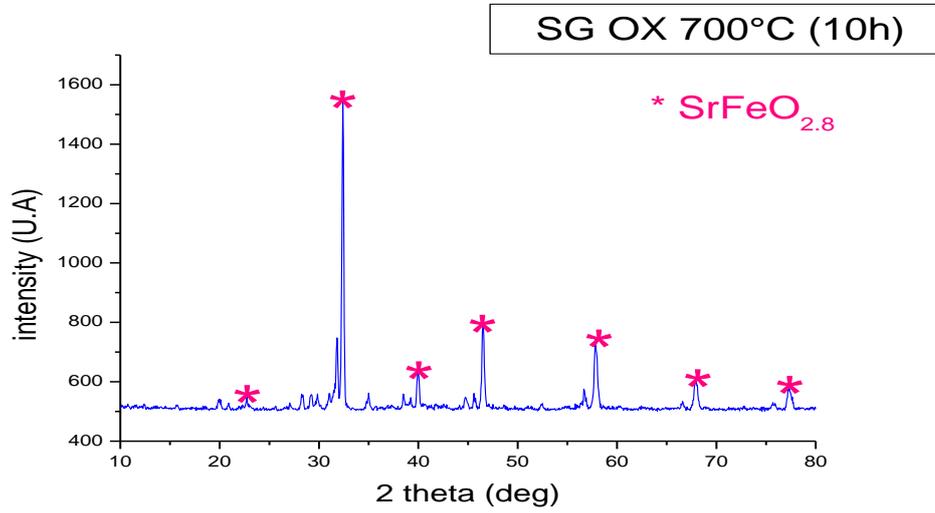
الشكل (3-11) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب و الشكل (3-12) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة محلول-هلام بالأكاسيد، من خلال كلا المنحنيين نلاحظ وجود عدد من القمم غير متوافقة مع المركب  $SrFeO_{2.8}$ ، هذه القمم الغير معروفة يمكن أن تكون هي قمم خاصة بمركب غير معروف أو هي قمم تعود إلى المركبات الأولية غير متفاعلة لكون درجة حرارة التفكك والزمن اللازم للتفاعل غير مكتمل بعد. لكن كلا المخططان يعطيان أيضاً ظهور بعض القمم خاصة بالمركب  $SrFeO_{2.8}$ .

الشكل (3-13) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات حيث لوحظ ظهور عدد قليل من القمم غير متوافقة مع المركب  $SrFeO_{2.8}$  مقارنة بالطريقتين السابقتين، هذه القمم الغير معروفة يمكن أن تكون هي قمم خاصة بمركب غير معروف أو هي قمم تعود إلى المركبات الأولية غير متفاعلة لكون درجة حرارة التفكك والزمن اللازم للتفاعل غير مكتمل بعد، أما القمم الحادة الظاهرة في المخطط فهي خاصة بالمركب  $SrFeO_{2.8}$ ، وبالتالي هذه الطريقة أعطت نتائج أفضل من الطريقتين السابقتين وهي قريبة من تشكل المركب المقصود دراسته.

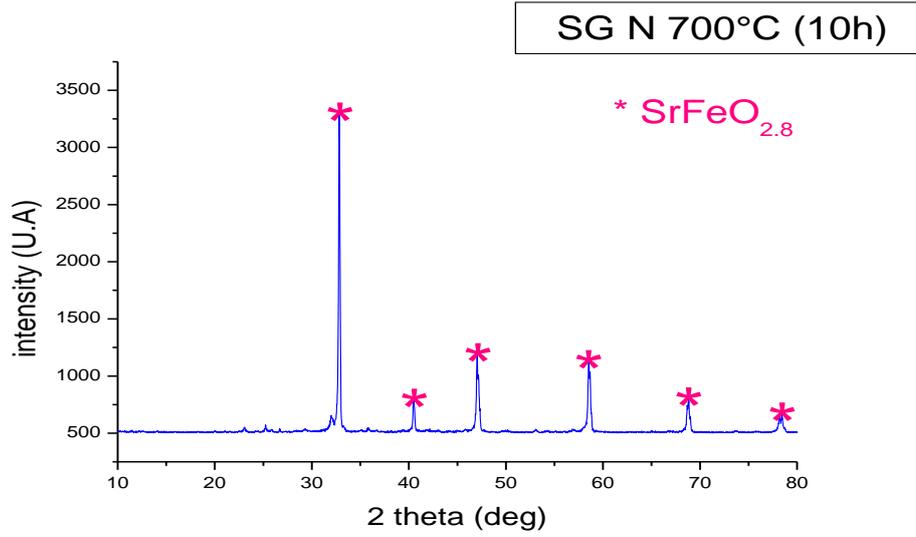
- من خلال طيف الأشعة السينية الموضح في الشكلين (3-12) و (3-13) لوحظ أنه بالرغم من تساوي درجة حرارة المعالجات الحرارية إلا أن طريقة محلول هلام بالنترات أعطت نتائج أفضل من طريقة محلول هلام بالأكاسيد.



الشكل (11-3) : طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $1000^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (معالجة واحدة).



الشكل (12-3) : طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $700^{\circ}C$  لمدة 10 ساعات (معالجة واحدة).



الشكل (13-3) : طيف الأشعة السينية لعينة تمت معالجتها عند  $700^\circ\text{C}$  لمدة 10 ساعات (معالجة واحدة).

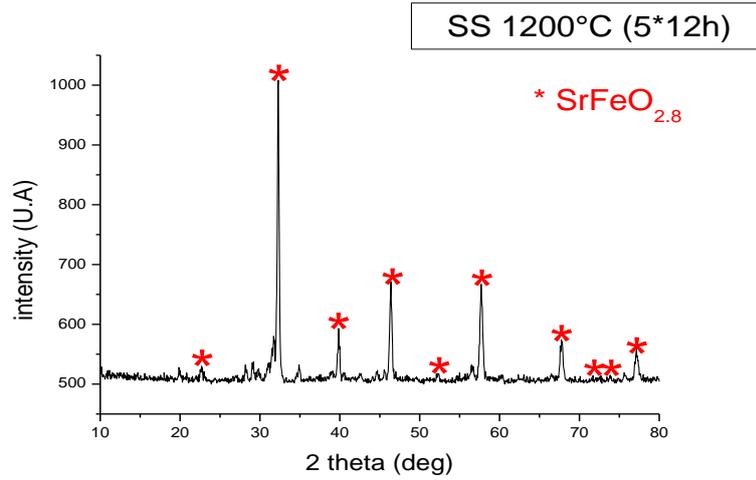
قمنا بزيادة درجة الحرارة للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب وطريقة محلول-هلام بالأوكسيد و طريقة محلول-هلام بالنترات. من أجل الحصول على المركب  $SrFeO_{2.8}$  و التقليل من الأطوار الشائبة.

الشكل (14-3) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب حيث تم معالجة العينة 5 معالجات متتالية عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$ ، نلاحظ نقص الأطوار الشائبة مع بقائها بنسبة معتبرة و ظهور قم جديدة خاصة بالمركب  $SrFeO_{2.8}$ .

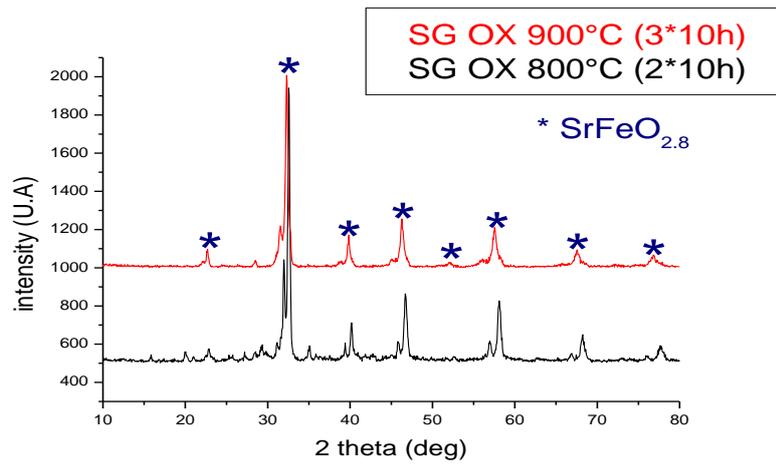
الشكل (15-3) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة محلول-هلام بالأوكسيد حيث تم معالجة العينة مرتين على التوالي، المرة الأولى كانت عند  $800^\circ\text{C}$  نلاحظ نقص قليل في الأطوار الشائبة أما عند  $900^\circ\text{C}$  نلاحظ نقص واضح في الأطوار الشائبة و زيادة معتبرة لقم المركب المدروس.

الشكل (16-3) يوضح مخطط إنعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة محلول-هلام بالنترات حيث تم معالجة العينة 4 مرات متتالية عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ ، نلاحظ إختفاء القمم الغير متوافقة مع المركب المدروس وكانت جميع القمم في مخطط X-ray متطابقة مع القمم العائدة للمركب المرجعي  $SrFeO_{2.8}$  لذا فالمركب المصنع كان نقياً و متبلور وفق النمط المكعبي.

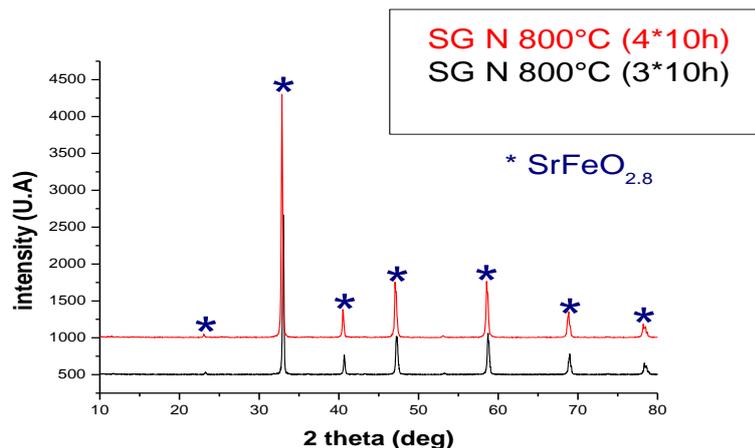
نستنتج أن من خلال الشكلين (14-3) و (15-3) يعطيان إنطبعا أننا اقتربنا ولو نسبيا من المركب المدروس. أما الشكل (16-3) يعطي أفضل النتائج حيث تم تشكل المركب  $SrFeO_{2.8}$ .



الشكل (14-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $1200^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (4 و 5 معالجات على التوالي).



الشكل (15-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $800^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$  على التوالي مدة 10 ساعات (معالجتين على التوالي).



الشكل (3-16): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها عند  $800^{\circ}C$  مدة 10 ساعات (2 و 3 و 4 معالجات).

بعد تحصلنا على المركب المراد دراسته و بمعرفة قيم زوايا الإنعراج لمركب  $SrFeO_{2.8}$  من طيف الأشعة السينية تم حساب المسافة ما بين المستويات البلورية (d) بالعلاقة التالية:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2-3)$$

النتائج المتحصل عليها للمركب المتحصل عليه بالطرق الثلاث موضحة في الجداول التالية:

الجدول (3-2): مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $1200^{\circ}C$ .

المحلل الصلب					
$2\theta [^{\circ}]$	$\theta [^{\circ}]$	I [U.A]	d [Å]	hkl	$h^2+k^2+l^2$
22.7644	11.3822	527.9403	3.9031	(002)	4
32.3642	16.1821	996.2843	2.7639	(022)	8
40.0108	20.0054	575.3364	2.2516	(222)	12
46.4157	23.2078	647.6594	1.9547	(004)	16
52.4572	26.2286	515.6524	1.7429	(024)	20
57.8022	28.9011	645.5529	1.5938	(224)	24
67.9320	33.966	569.1925	1.3787	(044)	32
71.6720	35.836	517.5833	1.3156	(135)	35
72.7471	36.3735	515.6524	1.2988	(244)	36
77.1836	38.5918	554.7981	1.2349	(026)	40

الجدول (3-3): مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $800^{\circ}C$ .

محلول هلام بالأوكاسيد					
$2\theta[^{\circ}]$	$\theta[^{\circ}]$	I [U.A]	d [Å]	hkl	$h^2+k^2+l^2$
22.7644	11.3822	1134.1720	3.9031	(002)	4
32.3642	16.1821	1988.3557	2.7639	(022)	8
40.0108	20.0054	1208.4259	2.2516	(222)	12
46.4157	23.2078	1295.3189	1.9547	(004)	16
52.2907	26.1453	1053.5986	1.7480	(024)	20
57.6205	28.8102	1221.0649	1.5984	(224)	24
67.7655	33.8827	1115.7402	1.3817	(044)	32
77.0170	38.5085	1084.6694	1.2371	(026)	40

الجدول (4-3): مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $800^{\circ}C$ .

محلول هلام بالنترات					
$2\theta[^{\circ}]$	$\theta[^{\circ}]$	I [U.A]	d [Å]	hkl	$h^2+k^2+l^2$
22.9309	11.4654	1128.1451	3.8751	(002)	4
32.8942	16.4471	4347.1328	2.7206	(022)	8
40.5407	20.2703	1473.5365	2.2234	(222)	12
46.9457	23.4728	1716.6471	1.9338	(004)	16
53.1689	26.5844	1035.9859	1.7212	(024)	20
58.5139	29.2569	1700.8484	1.5761	(224)	24
68.8254	34.4127	1237.4195	1.3629	(044)	32
70.4304	35.2152	1035.9859	1.3358	(135)	35
73.8070	36.9035	1020.1872	1.2828	(244)	36
78.2587	39.1293	1143.9438	1.2206	(026)	40

بعد مقارنة شدات القمم في طيف الأشعة السينية وقيم قرائن ميللر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية للمركب ذات النمط المكعبي نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح بالإمكان أن نستخدم قيمة d المحسوبة من العلاقة:

$$d = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2-3)$$

والتي ترتبط بالقيم (hkl):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3-3)$$

في تحديد ثابت الشبكة البلورية وحساب حجم الخلية الأساسية باستخدام العلاقات الآتية:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4-3)$$

$$V = a^3 (\text{Å}^3) \quad (5-3)$$

النتائج المتحصل عليها لكل طريقة موضحة في الجداول التالية:

**الجدول (5-3):** القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$ .

المحلل الصلب						
d[Å]	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$a_{\text{exp}}$ [Å]	$a_{\text{exp (moy)}}$ [Å]	مجموعة التناظر	$V_{\text{exp}}$ [Å <sup>3</sup> ]
3.9031	002	4	7.8062	7.8029	Fm $\bar{3}$ c	475.0815
2.7639	022	8	7.8174			
2.2516	222	12	7.7997			
1.9547	004	16	7.8188			
1.7429	024	20	7.7944			
1.5938	224	24	7.8079			
1.3787	044	32	7.7991			
1.3156	135	35	7.7831			
1.2988	244	36	7.7928			
1.2349	026	40	7.8101			

**الجدول (6-3):** القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ .

محلل هلام بالأكاسيد						
d[Å]	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$a_{\text{exp}}$ [Å]	$a_{\text{exp (moy)}}$ [Å]	مجموعة التناظر	$V_{\text{exp}}$ [Å <sup>3</sup> ]
3.9031	002	4	7.8062	7.8162	Fm $\bar{3}$ c	477.5149
2.7639	022	8	7.8174			
2.2516	222	12	7.7997			
1.9547	004	16	7.8188			
1.7480	024	20	7.8172			
1.5984	224	24	7.8305			
1.3817	044	32	7.8160			
1.2371	026	40	7.8241			

الجدول (7-3): القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $SrFeO_{2.8}$  عند درجة حرارة  $800^{\circ}C$ .

محلول هلام بالنترات						
d[Å]	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$a_{exp}$ [Å]	$a_{exp}$ (moy) [Å]	مجموعة التناظر	$V_{exp}$ [Å <sup>3</sup> ]
3.8751	002	4	7.7502	7.7329	Fm $\bar{3}c$	462.4099
2.7206	022	8	7.6950			
2.2234	222	12	7.7020			
1.9338	004	16	7.7352			
1.7212	024	20	7.6974			
1.5761	224	24	7.7212			
1.3629	044	32	7.7097			
1.3358	135	35	7.9026			
1.2828	244	36	7.6968			
1.2206	026	40	7.7197			

- بمقارنة قيمة ثابت الشبكة a المحسوبة تجريبيا بقيمة ثابت الشبكة a النظرية نلاحظ أن قيمة ثابت الشبكة a زادت في طريقة المحلول الصلب و طريقة محلول هلام بالأكاسيد نظرا إلى عدم إختفاء كلي للأطوار الشائبة، لكن عند طريقة محلول هلام بالنترات قيمة ثابت الشبكة a نقصت.

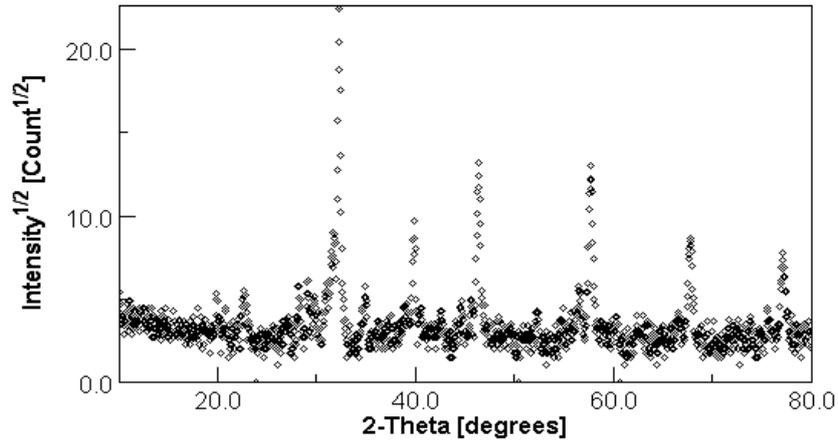
من خلال النتائج المتحصل عليها:

- نستنتج أن في طريقة محلول الصلب و محلول-هلام بالأكاسيد أن التفاعل لم يكن تاما و بالتالي ظهور أطوار أخرى في العينة المتحصل عليها إضافة إلى المركب  $SrFeO_{2.8}$ . سنحاول في المستقبل في تجارب أخرى إيجاد حلول لهذا الأشكال.

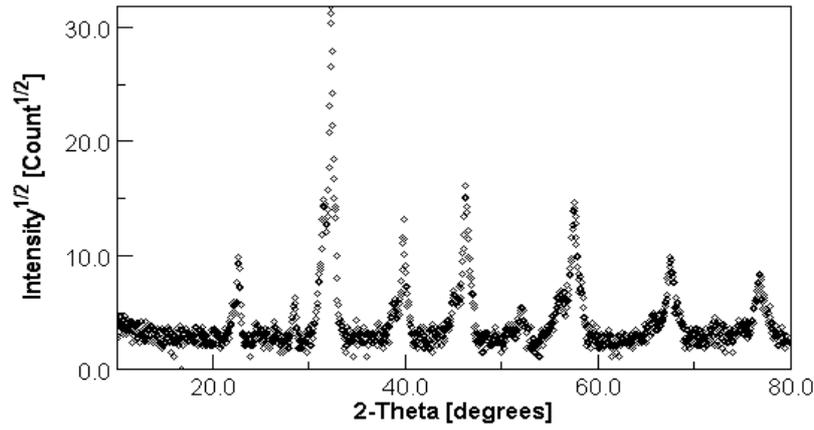
### 3-2-4-2- معالجة البيانات باستعمال برنامج MAUD :

أخذت أفضل النتائج لطيف الأشعة السينية المتحصل عليها بطريقة البطاقات المرجعية وهي الموافقة لآخر معالجة حرارية بالنسبة لثلاث الطرق المدروسة وتمت معالجتها بواسطة برنامج MAUD (Material Analysis Using Diffraction) الذي يعتمد على طريقة التحسين ل "Rietveld".

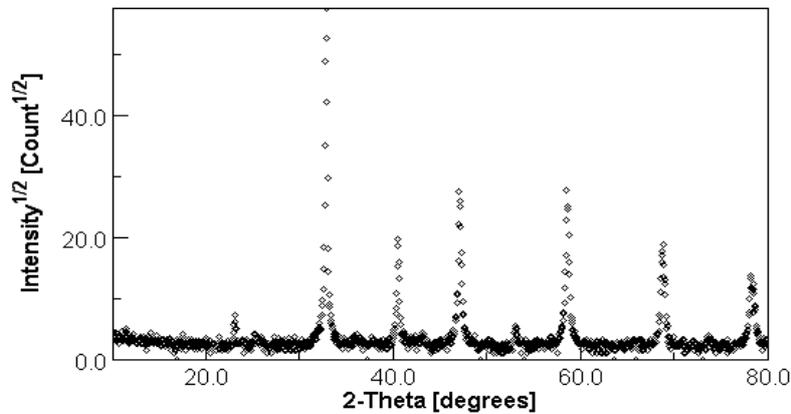
منحنيات الأشعة السينية التي أستعملت لعملية التحسين موضحة في الأشكال التالية:



الشكل (17-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 4 مرات عند  $1200^{\circ}C$  بطريقة المحلول الصلب.



الشكل (18-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $900^{\circ}C$  و  $800^{\circ}C$  بطريقة محلول هلام بالأكاسيد.



الشكل (19-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFeO_{2.8}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $800^{\circ}C$  و بطريقة محلول هلام بالنترات.

من أجل تحديد و إيجاد الوسائط البلورية للمركب المدروس سيتم إستخدام طريقة التحسين ل "Rietveld" وذلك باستعمال برنامج "MAUD" (أنظر الملحق C).

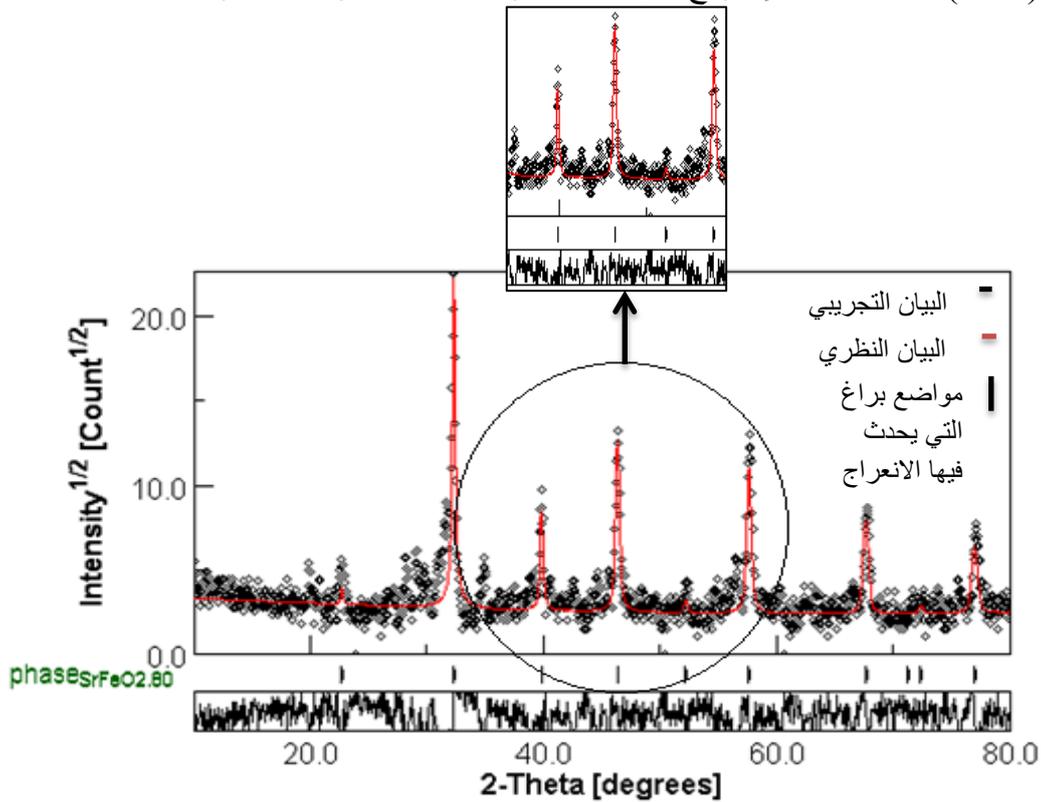
### 3-4-2-2-1- التحسين بطريقة Rietveld:

تستعمل هذه الطريقة في تحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية في حالة المساحيق، حيث تقوم بتحليل المخططات البيانية لإنعراج الأشعة السينية على العينات المدروسة، و تعتمد في تحليلها على الفرق بين منحنى النموذج المقترض (النظري) و المنحنى التجريبي المتحصل عليه من نتائج الإنعراج، و لكي يحدث التوافق بين المنحنيين يجب أن يتقارب معامل التوافق (Sig) من الواحد. يتم الإعتماد في عملية التحسين للعينات السابقة على المعطيات المدونة في الجدول أدناه كنقطة لبداية عملية التحسين.

الجدول (8-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة ب ( $Sr_1Fe_1O_{2.8064}$ ).

الذرة	a= 7.7870		Fm $\bar{3}c$
	X	Y	Z
Sr	0.25	0.25	0.25
Fe	0	0	0
O	0.25	0	0

الشكل (20-3) يمثل مخطط الإنعراج للعيينة المحضرة باستعمال طريقة المحلول الصلب بعد عملية التحسين.



الشكل (20-3): المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm \bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول الصلب.

من خلال الشكل المتحصل عليه بعد عملية التحسين نلاحظ وجود قمم غير معروفة لمركبات اخرى. تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

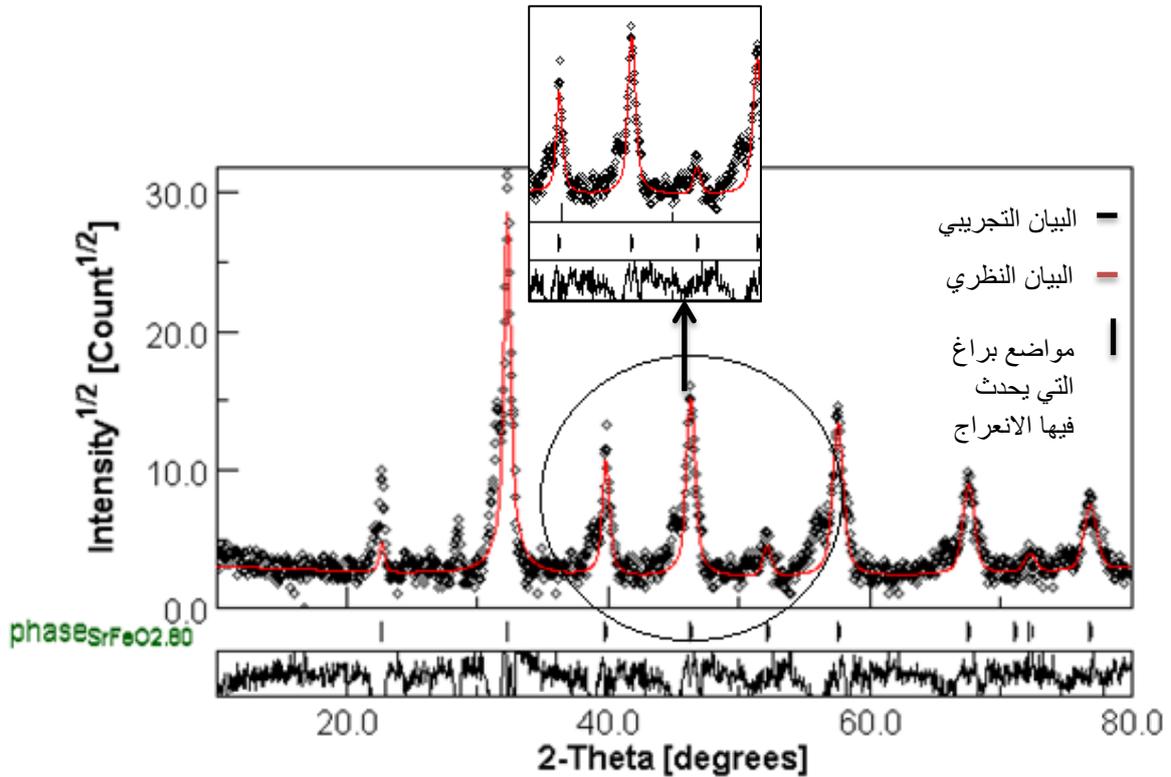
الجدول (3-9): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

$R_p$ (%)	36.0948
$R_{WP}$ (%)	44.9478
$R_{EXP}$ (%)	25.9908
Sig	1.7293
$a_{exp}$ (Å)	7.8321
$V_{exp}$ (Å <sup>3</sup> )	480.4350

الجدول (3-10): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	Uiso
Sr	0.25	0.25	0.25	1.0	0.3893
Fe	0	0	0	1.0	0.3893
O	0.25	0	0	1.0	0.3893

الشكل (3-21) يمثل مخطط الإنعراج للعينه المحضرة باستعمال طريقة محلول هلام بالأوكاسيد بعد عملية التحسين.



الشكل (3-21): المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول هلام بالأوكاسيد.

من خلال الشكل المتحصل عليه بعد عملية التحسين نلاحظ وجود بعض قمم الإنعراج غير موافقة للمركب المدروس وبالتالي هي قمم موافقة لمركب غير معروف. تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

**الجدول (11-3):** قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

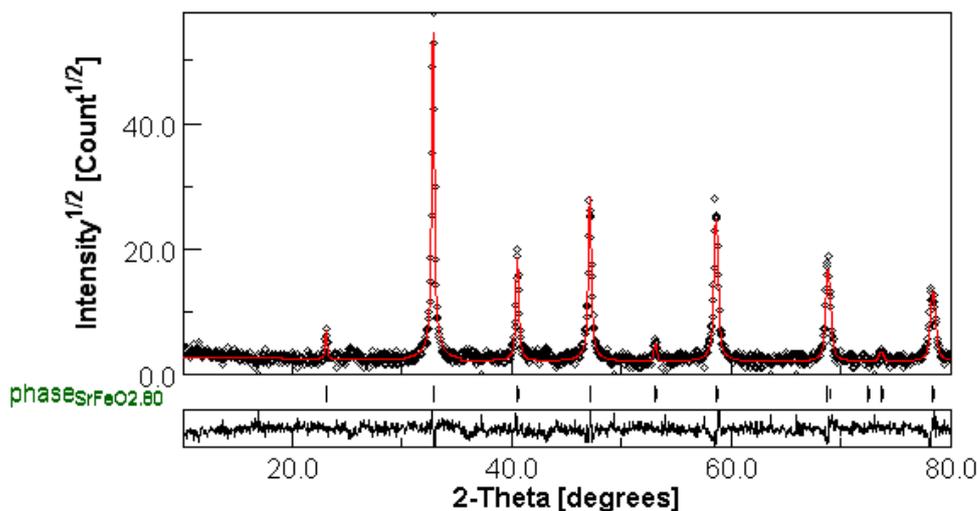
$R_p$ (%)	29.7003
$R_{WP}$ (%)	40.8613
$R_{EXP}$ (%)	19.8527
Sig	2.0582
$a_{exp}$ (Å)	7.8421
$V_{exp}$ (Å <sup>3</sup> )	482.2895

**الجدول (12-3):** مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	Uiso
Sr	0.25	0.25	0.25	1.0	0.8344
Fe	0	0	0	1.0	2.5534
O	0.25	0	0	1.0	3.0528

من خلال عملية التحسين في الشكلين (20-3) و (21-3) نلاحظ عدم التطابق التام بين البيان النظري و البيان التجريبي و هذا راجع لوجود مواضع إنعراج غير معروفة.

الشكل (22-3) يمثل مخطط الإنعراج للعينة المحضرة باستعمال طريقة محلول هلام بالنترات بعد عملية التحسين.



الشكل (22-3): المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  للمركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول هلام بالنترات.

من خلال الشكل المتحصل عليه بعد عملية التحسين نلاحظ وجود قمم إنعراج موافقة للمركب المدروس. تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

الجدول (13-3): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

$R_p$	21.5666
$R_{WP}$	28.5301
$R_{EXP}$	18.3209
Sig	1.5572
$a_{exp}(\text{Å})$	7.7119
$V_{exp}(\text{Å}^3)$	458.6529

الجدول (14-3): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

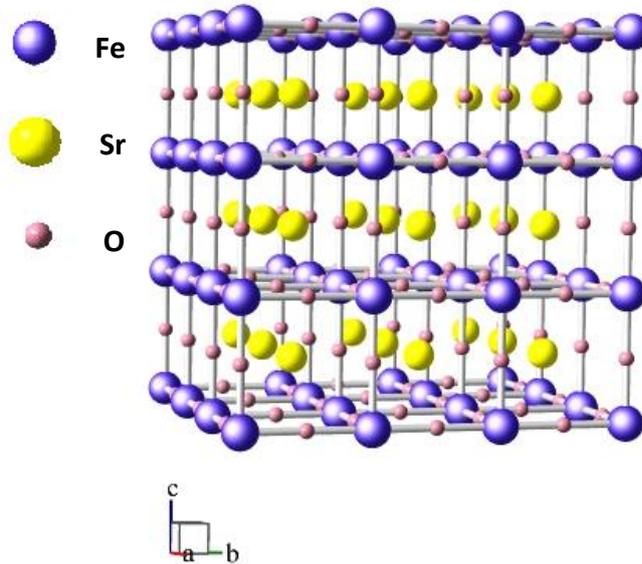
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الإنشغال)	Uiso
Sr	0.25	0.25	0.25	1.0	1.0769
Fe	0	0	0	1.0	0.6180
O	0.25	0	0	1.0	1.8457

من خلال الشكل (22-3) نلاحظ تطابق بين البيان النظري و البيان التجريبي و بالتالي تشكل المركب  $SrFeO_{2.8}$  بطريقة محلول هلام بالنترات.

### 3-4-3 وصف البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.8}$ :

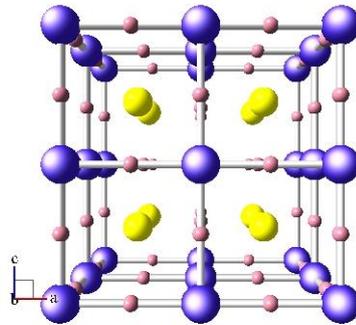
بناء على نتائج عملية التحسين الموضحة في الأشكال (20-3) و (21-3) و (22-3) و التي تعد مقبولة ( نظرا للمعطيات الموجودة ) تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركب  $SrFeO_{2.80}$  (SG N a=7.7119 Å، SG OX a=7.8421 Å، SS a=7.8321 Å) و مواضع الذرات كما هو موضح في الجداول (10-3)، (12-3)، (14-3)، اعتمادا على عملية التحسين للعينات السابقة تم أخذ أفضل تحسين وهو تحسين عينة محلول هلام بالنترات و إنطلاقا من هذه النتائج المتحصل عليها لهذه العينة تم إستعمال برنامج BS-1.80beta لرسم البنية البلورية لها ( وهو برنامج خاص برسم البنى البلورية).

يمثل الشكل (23-3) شكل الخلية الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$ .



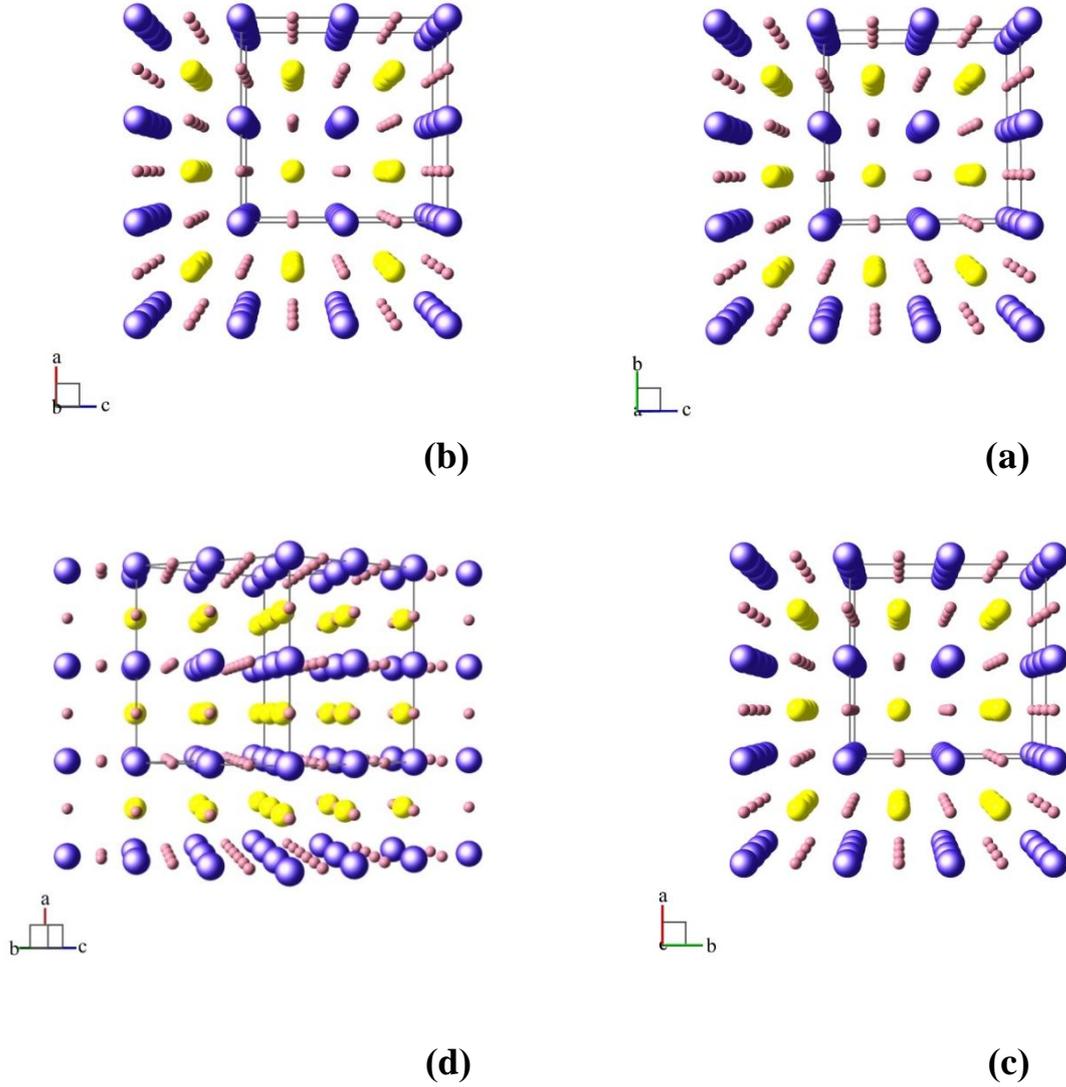
**الشكل (23-3):** مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

أما الشكل (24-3) فيمثل مسقط الخلية الإصطلاحية في المستوي (ac).



**الشكل (24-3):** شكل خلية الوحدة الإصطلاحية في المستوي (ac).

كما أن الشكل (25-3) يمثل مسقط البنية البلورية في المستويات (bc) ، (ac) ، (ab) وفي مظهر جانبي لهذه البنية على التوالي:



(a) في المستوي (bc).

(b) في المستوي (ac).

(c) في المستوي (ab).

(d) في مظهر جانبي.

الشكل (25-3): البنية البلورية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .

بعد الدراسة ومعالجة العينات بالطرق المدروسة ورسم البنية كما هو مبين في الأشكال (23-3)، (24-3)، (25-3) نلاحظ أن المركب المدروس عبارة على شبكة مكعبة الشكل تتموضع فيها ذرات الحديد في رؤوس المكعب أما ذرة السترونسيوم فهي داخل المكعب وذرات الأكسجين متواجدة في منتصف أحرف المكعب، الجداول التالية توضح بعض المسافات و الزوايا و العدد التناسقي بين الذرات.

الجدول (15-): العدد التناسقي لذرات المركب المدروس.

الذرة	العدد التناسقي
Sr	12
Fe	6
O	6

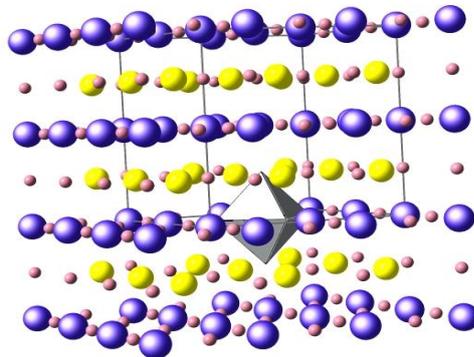
الجدول (16-3): بعض المسافات للمركب المدروس.

نوع الذرة	المسافة [Å]	
Fe	O	1.9325
Sr	O	2.7330

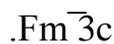
الجدول (17-3): بعض الزوايا بين ذرات المركب المدروس.

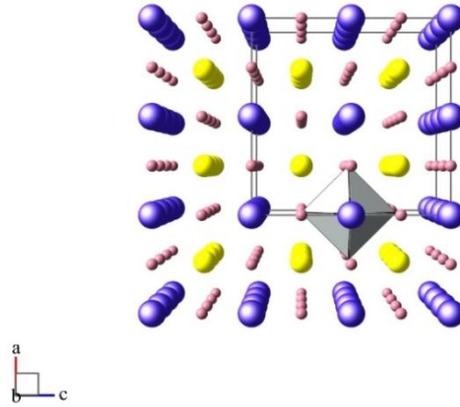
نوع الذرة			الزاوية
Fe	$\hat{O}$	Fe	$180^\circ$
O	$\widehat{Fe}$	O	$90^\circ$
O	$\widehat{Sr}$	O	$120^\circ$

بعد رسم البنية البلورية للمركب المدروس تم رسم متعددات الوجوه حيث وجد أن متعدد الوجوه المتحصل عليه هو ثماني وجوه منتظم، و يتشكل عن طريق إحاطة ذرة (Fe) ب 6 ذرات أكسجين (O) الأشكال التالية توضح ذلك:



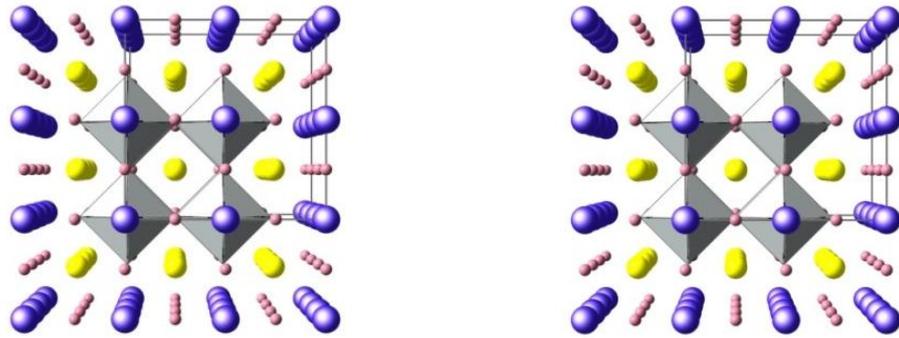
الشكل (26-3): مظهر جانبي لشكل ثماني الوجوه لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة





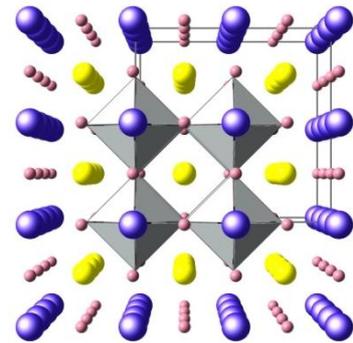
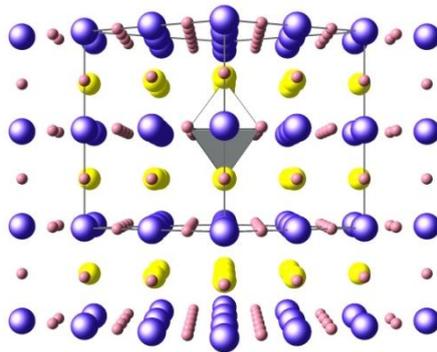
الشكل (27-3): شكل ثماني الوجوه في خلية الوحدة الإصطلاحية في المستوي (ac).

أما الشكل (28-3) فيمثل مسقط البنية البلورية في المستويات (bc)، (ac)، و (ab) و في مظهر جانبي على التوالي:



(b)

(a)

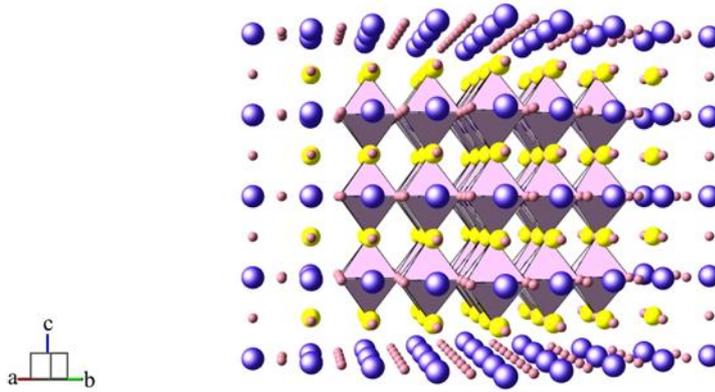


(d)

(c)

(a) في المستوي (bc). (b) في المستوي (ac). (c) في المستوي (ab). (d) في مظهر جانبي.

الشكل (28-3): شكل ثمانية الوجوه المتشكلة للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$ .



الشكل (3-29): شكل المجسمات ثمانية الأسطح داخل الخلية الإصطلاحية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}c$  في مظهر جانبي.

### 3-5- خلاصة الفصل:

لقد إرتكزت دراستنا في هذا الفصل على تحضير عينة من مسحوق مركب البرونمليريت  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بثلاث طرق (SGN, SGOX, SS)، ليتم تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية بالإعتماد على جهاز الإنعراج الآلي الذي يكون موصول بجهاز الكمبيوتر المقرون بنظام يسمح بعرض النتائج تلقائياً ليتم معالجة النتائج المتحصل عليها بطريقتين:

- طريقة البطاقات المرجعية حيث وجد أن المركب المدروس هو  $SrFeO_{2.8}$  ( $\delta=0.3$ ) الذي يتبلور في الزمرة الفضائية  $Fm\bar{3}c$  بثابت شبكة  $a=7.7329$  بطريقة محلول هلام بالنترات.

- طريقة برنامج "MAUD" الذي يستعمل طريقة Rietveld للتحسين، حيث تم إستنتاج أن المركب يتبلور في الزمرة الفضائية  $Fm\bar{3}c$  بثابت شبكة  $a=7.7119\text{\AA}$  بطريقة محلول هلام بالنترات، والمواقع الذرية للعناصر المكونة له مما سمح لنا برسم البنية البلورية بالإستعانة ببرنامج (BS-1.80beta) لرسم البنى البلورية ومن ثم وصفها. تتكون البنية البلورية لهذا المركب من طبقات متناوبة من مجسمات ثمانية الأسطح  $FeO_6$  مرتبطة بالرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأكسيجين على طول المحور b.

## 3-6- مراجع الفصل الثالث:

- [1] M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, rex: "a computer program for structural analysis using powder diffraction data", j. appl. cryst. (2009) 42, 538-539.1:14-15 (1999).
- [2] J. Rodríguez Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", 55-69.
- [3] a.c. larson and r. b. von dreele, "general structure analysis system (gsas)", los alamos national laboratory report laur, 86-748 (2000).
- [4] L. Lutterotti S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction", IUCr: Newsletter of the CPD.
- [5] م. ونام عبدالقادر عقاد، أ. د. ابراهيم اسماعيل، أ. د. عدنان كودلأ، "تفاعل تشكل تيتانات السترونسيوم بطريقة الإصطناع الصلب"، مجلة جامعة البعث، المجلد 38 العدد 17، (2016).
- [6] ج. بلعمري، " دراسة خصائص الهيدروكسياتيات المستخلصة من عظم البقر"، أطروحة دكتوراة، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر.
- [7] ف. زنيخري، "تحضير و دراسة مرشحات و حواملها إنطلاقا من مواد أولية محلية"، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر (2008).
- [8] ر. ميشيل، "طريقة إصطناع محلول هلام Sol Gel Process"، مقالات الكيمياء العربي-arabian chemistry.com، جوان (2014).
- [9] I. Shimono and Y. Hamaguchi, J. Ceram. Soc. Jpn. Vol.101, P10-18, (1993).
- [10] J. Benard, "METALLURGIE GENERALE", Ed-Masson et Cie, P538, (1969).
- [11] S. A. Seddiqui, B. Akhtar, Int. J. Modern. Phys B. Vol 9, N°28 (1995).
- [12] س. بضياف، "تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة و حساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية"، أطروحة دكتوراة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر (2016).

الخاتمة العامة

ساهمت تطبيقات علم البلورات في إثراء التطور العلمي في العديد من المجالات والتطبيقات كمجال الطاقات المتجددة الذي يتضمن أجهزة خلايا الوقود المسؤولة عن تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية مباشرة و ذلك من خلال تطوير البنى المصنوع منها الإلكتروليت حيث أصبح يصنع من عناصر البروفسكيت و البرونمليريت. و يرجع الفضل في إعطاء النتائج الملموسة إلى تعدد و تطور تقنيات الكشف عن البنى البلورية، مثل تقنية إنعراج الأشعة السينية من أبرز التقنيات في تحديد البنى البلورية لمختلف المواد و كذلك تطور آليات البرمجة في جهاز الكمبيوتر حيث أصبح بالإمكان محاكات البنى البلورية بعدة برامج من بينها البرنامج الذي استخدمناه في دراستنا.

في هذه الدراسة تم التطرق إلى كل ما يحيط بهذه المذكرة، و من منطلق الإختيار الأمثل للمواد الداخلة في تركيب الإلكتروليت خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي لها طبيعة مسامية. بداية تم التطرق إلى مركبات خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC) التي تتميز باعتمادها على الإلكتروليت الصلب إلا أن درجة حرارة التشغيل العالية و الناقلية الأيونية كانتا العوائق التي تقف حاجزا أمام رفع كفاءة عملها. مما أدى إلى البحث عن أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأكسجين في درجات حرارة معتدلة، فدرسنا بنى تقي بهذا الغرض، ألا و هي مركبات البرونمليريت. ليتم التطرق في الفصل الثاني إلى تحديد البنية البلورية لمركب من ضمن هذه الأكاسيد وهو  $(\text{SrFeO}_{2.5+\delta})$  بواسطة إنعراج الأشعة السينية. هذه الأخيرة تم الإعتماد عليها في تحديد البنية البلورية للمركب المدروس في هذه المذكرة ألا وهو  $(\text{SrFeO}_{2.5+\delta})$  و ذلك بتحضير عينة من مسحوق البرونمليريت المدروس، بطريقتين الطريقة الأولى هي طريقة المحلول الصلب و الثانية هي طريقة محلول-هلام. و من ثم لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات بطريقتين: طريقة البطاقات المرجعية ، و الطريقة الثانية استخدمنا برنامج المحاكاة MAUD الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld. لقد توصلنا في هذا العمل من تحديد البنية البلورية للمركب  $\text{SrFeO}_{2.8}$  الذي يتبلور في الزمرة الفضائية  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$  في نظام مكعبي. حيث تتكون البنية البلورية لهذا المركب من طبقات متناوبة على طول المحور b من مجسمات ثمانية الأسطح  $(\text{FeO}_6)$ .

الملاحق



المجموعة

IA		IIA												IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		IB		IIB									
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30							
	H	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	1.00794	6.941	9.012182	44.955910	47.867	50.9415	51.9961	54.938040	55.845	58.933200	58.6934	63.546	65.400	85.4678	87.62	88.90585	91.224	92.90638	95.94	98	101.07	102.90550	106.42	107.8682	112.411	132.90544	137.327	138.9055	178.10	180.9470	183.84	186.207	196.22	192.217	196.96656	200.59	
	1s <sup>1</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4s <sup>1</sup>	[Kr]4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>3</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>9</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>6</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>7</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>

العناصر القلوية      العناصر الإنتقالية

شكل توضيحي لأماكن تواجد بعض المجموعات العناصر الكيميائية في الجدول الدوري

لمندلييف [1].

## الملحق B

Tilt system number	Tilt system symbol	Space group (Glazer, 1972)	Space group (POTATO)
<b>Three-tilt systems</b>			
1	$a^+b^+c^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Immm</i> (#71)
2	$a^+b^+b^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Immm</i> (#71)
3	$a^+a^+a^+$	<i>Im<math>\bar{3}</math></i> (#204)	<i>Im<math>\bar{3}</math></i> (#204)
4	$a^+b^+c^-$	<i>Pmmm</i> (#59)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
5	$a^+a^+c^-$	<i>Pmmm</i> (#50)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
6	$a^+b^+b^-$	<i>Pmmm</i> (#59)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
7	$a^+a^+a^-$	<i>Pmmm</i> (#59)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
8	$a^+b^-c^-$	<i>A<math>2_1</math>/m11</i> (#11)	<i>P<math>2_1</math>/m</i> (#11-1)
9	$a^+a^-c^-$	<i>A<math>2_1</math>/m11</i> (#11)	<i>P<math>2_1</math>/m</i> (#11-1)
10	$a^+b^-b^-$	<i>Pmnb</i> (#62)	<i>Pnma</i> (#62)
11	$a^+a^-a^-$	<i>Pmnb</i> (#62)	<i>Pnma</i> (#62)
12	$a^-b^-c^-$	<i>F<math>\bar{1}</math></i> (#2)	<i>F<math>\bar{1}</math></i> (#2)
13	$a^-b^-b^-$	<i>I<math>2/a</math></i> (#15)	<i>I<math>2/a</math></i> (#15-3)
14	$a^-a^-a^-$	<i>R3c</i> (#167)	<i>R3c</i> (#167-2)
<b>Two-tilt systems</b>			
15	$a^0b^+c^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Immm</i> (#71)
16	$a^0b^+b^+$	<i>I4/mmm</i> (#139)	<i>I4/mmm</i> (#139)
17	$a^0b^+c^-$	<i>Bmmb</i> (#63)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
18	$a^0b^+b^-$	<i>Bmmb</i> (#63)	<i>Pmmm</i> (#59-2)
19	$a^0b^-c^-$	<i>F<math>2/m11</math></i> (#12)	<i>I<math>2/m</math></i> (#12-3)
20	$a^0b^-b^-$	<i>Imcm</i> (#74)	<i>Imma</i> (#74)
<b>One-tilt systems</b>			
21	$a^0a^0c^+$	<i>C<math>4/mmb</math></i> (#127)	<i>P<math>4/mbm</math></i> (#127)
22	$a^0a^0c^-$	<i>F<math>4/mmc</math></i> (#140)	<i>I<math>4/mcm</math></i> (#140)
<b>Zero-tilt systems</b>			
23	$a^0a^0a^0$	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> (#221)	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> (#221)

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

## الملحق C

Date: 01/03/2019 Time: 10:56:41

File: 19\_02\_18\_0001

User: Ghani

**Name and formula**

Reference code: 98-015-4928  
 Compound name: Strontium Iron Oxide (1/1/2.81)  
 Common name: Strontium Iron Oxide (1/1/2.81)  
 Chemical formula:  $\text{Fe}_1\text{O}_{2.8064}\text{Sr}_1$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group:  $Fm\bar{3}c$   
 Space group number: 226  
 a (Å): 7,7870  
 b (Å): 7,7870  
 c (Å): 7,7870  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,30  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 472,18  
 Z: 8,00  
 RIR: 8,91

**Subfiles and quality**

Subfiles: User Inorganic  
 Quality: User From Structure (=)

**Comments**

Creation Date: 01/04/2007  
 Modification Date: 01/02/2010  
 Original ICSD space group:  $Fm\bar{3}c$   
 AE: Sr: 12co O12; Fe: 6o O6; O: 6by Sr4 Fe2. Equivalent to CaTiO3-type with a'= a/2. Sample not in equilibrium with the atmosphere. Structure type : SrFeO3-x. Temperature factors available. Temperature in Kelvin: 573. Structure type prototype : SrFeO3-x. Rietveld profile refinement applied. Neutron diffraction (powder). Structure type: SrFeO3-x. Recording date: 4/1/2007. Modification date: 2/1/2010. ANX formula: A4B4X11. Z: 8. Calculated density: 5.3. R value: 0.0323. Pearson code: cF38. Wyckoff code: c b a  
 Publication title: In situ neutron diffraction study (300 - 1273 K) of non-stoichiometric strontium ferrite Sr Fe Ox  
 ICSD collection code: 154928  
 Structure: SrFeO3-x  
 Chemical Name: Strontium Iron Oxide (1/1/2.81)  
 Second Chemical Formula: Sr Fe O2.8064

**References**

Structure: Campbell, S.J.;Schmidt, M., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63**, 2085 - 2092, (2002)

**Peak list**

1 Of 2

Date: 01/03/2019 Time: 10:56:41

File: 19\_02\_18\_0001

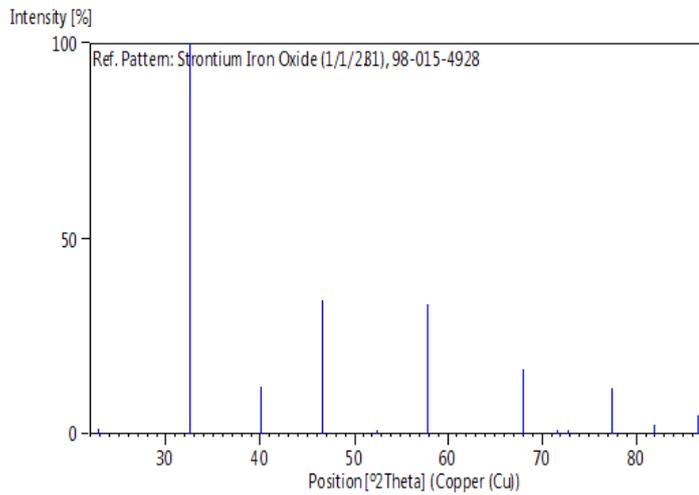
User: Ghani

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3,89350	22,822	1,4
2	0	2	2	2,75312	32,496	100,0
3	2	2	2	2,24791	40,080	12,0
4	0	0	4	1,94675	46,617	34,2
5	0	2	4	1,74123	52,513	1,0
6	2	2	4	1,58951	57,974	33,2
7	0	4	4	1,37656	68,054	16,5
8	1	3	5	1,31624	71,638	0,0
9	2	4	4	1,29783	72,815	0,4
10	0	2	6	1,23123	77,457	11,8
11	2	2	6	1,17393	82,017	2,3
12	4	4	4	1,12396	86,526	4,7

### Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,25000	0,00000	0,00000	0,5000	0,9355	24c
2	FE1	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	8b
3	SR1	Sr	0,25000	0,25000	0,25000	0,5000	1,0000	8a

### Stick Pattern



2 Of 2

البطاقة المرجعية لـ (SrFeO<sub>2.8</sub>) [3].

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

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

[3] Campbell, S. J, Schmidt, M, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63, 2085-2092, (2002).

## الملخص

يتلخص العمل في هذه المذكرة في تحضير وتحديد البنية البلورية لمركب البرونمليريت  $SrFeO_{2.5+\delta}$  بواسطة إنعراج الأشعة السينية. حيث تم تحضير عينات من مسحوق المركب المراد دراسته بطريقتين: الطريقة الاولى تسمى طريقة المحلول الصلب والثانية هي طريقة محلول هلام. قد تم تحديد البنية البلورية للمركب  $SrFeO_{2.8}$  باستخدام البرنامج MAUD الذي يعتمد على طريقة التحسين ل Rietveld لبيانات إنعراج الأشعة السينية على المسحوق. النتائج المتحصل عليها بينت أن المركب  $SrFeO_{2.8}$  يتبلور في شبكة مكعبة ذات زمرة فضائية  $Fm\bar{3}c$  و ذات ثابت شبكة  $a=7.7119\text{\AA}$ . تتكون البنية البلورية لهذا المركب من طبقات متناوبة من مجسمات ثمانية الأسطح  $FeO_6$  مرتبطة بالرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأكسجين على طول المحور b.

**كلمات مفتاحية:** إنعراج الأشعة السينية على المسحوق، MAUD، طريقة التحسين ل "Rietveld"، البرونمليريت،  $SrFeO_{2.5+\delta}$ ، محلول الصلب، محلول هلام.

## Résumé

Le travail effectué dans ce mémoire se résume par la préparation et l'identification de la structure cristalline du composé de type brownmillerite  $SrFeO_{2.5+\delta}$  par la technique de diffraction des rayons X. On a synthétisé plusieurs échantillons par deux méthodes différentes, la première appelée "Solution solide" et la deuxième appelée "Sol Gel". La structure du  $SrFeO_{2.8}$  a été déterminée à l'aide du logiciel MAUD basé sur l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre. Les résultats obtenus montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}c$  avec un paramètre cristallin  $a=7.7119\text{\AA}$ . La structure cristalline est constituée de couches alternées des octaèdres  $FeO_6$  liés par les sommets qui sont occupés par les atomes d'oxygène le long de l'axe b.

**Mots clés :** Diffraction des rayons X sur poudre, MAUD, Affinement Rietveld, brownmillerite,  $SrFeO_{2.8}$ , Solution solide, Sol Gel.