

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:

رزاق هبللة خولة

طالبي راضية

الموضوع

تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$

نوقشت يوم: 2018-06-10

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا

أستاذ محاضر ب  
أستاذ محاضر أ  
أستاذ مساعد أ

مفتاح نسيمه  
محبوب محمد الصادق  
ريحية غاني

الموسم الجامعي: 2018/2017

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## شكر و عرفان

لابد لنا ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقتة نعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا

الكرام الذين قدموا لنا الكثير بادئين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد...

وقبل أن نمضي تقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة...

إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة...

إلى جميع أساتذتنا الأفاضل.....

"كن عالما .. فإن لم تستطع فكن متعلما ، فإن لم تستطع فأحب العلماء ، فإن لم تستطع فلا تبغضهم"

ونخص بالتقدير والشكر أستاذنا بحبيبة غانمي على كل مجهوداته ونصائحه وتوجيهاته خلال إشرافه على إعداد هذه

المذكورة.

الذي نقول له بشراك قول رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"إن الحوت في البحر ، والطير في السماء ، ليصلون على معلم الناس الخير"

كما تتوجه بحزيريل الشكر إلى الدكتور محبوب محمد الصادق على تقديمه لنا يد المساعدة وتزويدنا بالمعلومات اللازمة لإتمام

هذا البحث.

وكذلك نشكر طاقم مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية LEVRES ، جامعة الوادي، كما نخص بالشكر

الاستاذ القدة عثمان.

خموله، راضية...

## فهرس الموضوعات

I.....	شكر و عرفان
II .....	فهرس الموضوعات
IV .....	فهرس الأشكال
VI.....	فهرس الجداول
VII .....	قائمة الرموز
1.....	مقدمة عامة
3.....	مراجع المقدمة
1.....	الجزء النظري
2.....	1- الفصل الأول: عموميات حول مركبات البروفسكيت وتطبيقاتها
3.....	1-1- مقدمة:
3.....	1-2- لمحة تاريخية عن البنية البروفسكيتية :
4.....	1-3- وصف بنية البروفسكيت :
6.....	1-4- أنواع بنية البروفسكيت:
6.....	1-5-1 شروط استقرار بنية البروفسكيت :
6.....	1-5-1-1 تصنيف glazer :
8.....	1-5-2- معامل التحمل (Le facteur de tolérance) :
10.....	1-5-3- فعل يان – تيلر (L'effet Jahn – Teller) :
11.....	1-6- الخصائص والتطبيقات للبروفسكيت :
13.....	1-7- النقل الأيوني :
14.....	1-8- خلاصة الفصل:
15.....	1-9- مراجع الفصل الأول:
17.....	2- الفصل الثاني: الطرق والتقنيات المستعملة
18.....	1-2- مقدمة:
18.....	2-2- نبذة تاريخية:
19.....	2-3- الاشعة السينية:
19.....	2-3-1- ماهية الاشعة السينية :
20.....	2-3-2- توليد وخصائص الأشعة السينية:
24.....	2-4- انعراج الاشعة السينية من البلورات:
24.....	2-4-1- مفهوم الانعراج:

24	2-4-2- قانون براغ:
26	5-2- الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الاشعة السينية :
26	1-5-2- الانعراج من البلورات الأحادية :
30	6-2- خلاصة الفصل:
31	7-2- مراجع الفصل الثاني:
33	الجزء العملي
34	3- الفصل الثالث: تحضير وتحديد البنية البلورية للعينة $\delta\text{-SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_3$
35	1-3- مقدمة:
35	2-3- الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينة:
35	1-2-3- طريقة المحلول الصلب (Solition Solide):
35	2-2-3- طريقة محلول - هلام (Sol-Gel):
35	3-3- تحضير العينات:
35	1-3-3- طريقة المحلول الصلب (Solition Solide):
37	2-3-3- طريقة محلول - هلام (Sol-Gel):
38	4-3- النتائج و مناقشتها:
38	1-4-3- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الألي:
40	2-4-3- معالجة البيانات:
51	3-4-3- وصف البنية البلورية للمركب $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_3$ :
56	5-3- الخاتمة
57	مراجع الفصل الثالث
58	الخاتمة العامة
60	الملاحق
66	مراجع الملاحق
67	الملخص
67	Résumé

## فهرس الأشكال

- الشكل (1-1): خلية الوحدة للبروفسكيت حيث يتوضح تناوب الطبقات الأيونية AX و  $X_2$  ..... 3
- الشكل (2-1): بعض المعادن المميزة ل A و B ..... 4
- الشكل (3-1): رسم يوضح ثماني الوجوه BO6 في خلية بروفسكيت ..... 5
- الشكل (4-1): البنية المثالية للبروفسكيت ..... 6
- الشكل (5-1): مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة ..... 7
- الشكل (6-1): صورة توضح الأبعاد بين الذرات في بلورة بروفسكيت ..... 8
- الشكل (7-1): تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية معينة ..... 9
- الشكل (8-1): تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية ..... 10
- الشكل (9-1): إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاثيون B بتأثير يان – تيلر ..... 11
- الشكل (10-1): نوع الاهتزاز Q2 و Q3 لثماني الوجوه  $MnO_6$  ..... 11
- الشكل (11-1): شكل توضيحي للأماكن المحتملة لعبور أيونات الأكسجين في مركبات البرونمليريت ..... 13
- الشكل (1-2): طيف الموجات الكهرومغناطيسية ..... 19
- الشكل (2-2): رسم تخطيطي لأنبوبة حديثة لإنتاج الأشعة السينية ..... 20
- الشكل (3-2): شكل يوضح اصطدام الإلكترونات الحرة بذرة التنجستين ..... 21
- الشكل (4-2): شكل يوضح اصطدام الإلكترونات الحرة بذرة التنجستين ..... 21
- الشكل (5-2): توضيح مصدر الطيف المستمر ..... 22
- الشكل (6-2): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية ..... 23
- الشكل (7-2): رسم يوضح كيفية استنتاج قانون براغ ..... 25
- الشكل (8-2): الترتيب التجريبي لحيود الأشعة السينية طبقاً لطريقة لاوي ..... 27
- الشكل (9-2): رسم تخطيطي لطريقة البلورة الدوارة ..... 27
- الشكل (10-2): رسم يوضح انعراج الأشعة السينية من المساحيق ..... 28
- الشكل (11-2): الترتيب المعملّي لطريقة المسحوق ومخطط يوضح الكاميرا ونموذج الحيود ..... 29
- الشكل (12-2): التجهيز التجريبي لجهاز الانعراج الآلي ..... 30
- الشكل (1-3): خطوات تحضير العينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  بالطريقة الصلبة تمت معالجة العينة عند درجة حرارة  $800^\circ C$  ثلاث مرات ..... 36
- الشكل (2-3): خطوات تحضير العينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  بطريقة محلول – هلام ..... 38
- الشكل (3-3): جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO ..... 39
- الشكل (4-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  محضرة بطريقة المحلول الصلب عند عدة معالجات حرارية ..... 39
- الشكل (5-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  المحضرة بطريقة محلول-هلام عند عدة معالجات حرارية ..... 40
- الشكل (6-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^\circ C$  لمدة 12 ساعة (3 معالجات) ..... 41
- الشكل (7-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^\circ C$  لمدة 12 ساعة (3 معالجات) ..... 41

- الشكل (8-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $1200^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (1، 2، و 3 معالجات على التوالي) ..... 42
- الشكل (9-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة (4، 5 معالجات على التوالي) ..... 43
- الشكل (10-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $1200^{\circ}C$ . ..... 46
- الشكل (11-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $800^{\circ}C$ . ..... 47
- الشكل (12-3): المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  ..... 49
- الشكل (13-3): المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  ..... 50
- الشكل (14-3): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  ..... 52
- الشكل (15-3): شكل خلية الوحدة الاصطلاحية في المستوي (bc) ..... 52
- الشكل (16-3): البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  ..... 53
- الشكل (17-3): مظهر جانبي لشكل ثماني الوجوه لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  ..... 54
- الشكل (18-3): شكل ثماني الوجوه في خلية الوحدة الاصطلاحية في المستوي (ac) ..... 55
- الشكل (19-3): شكل ثمانيات الوجوه المتشكلة للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  ..... 55

## فهرس الجداول

- الجدول (1-1): أنماط أكاسيد البروفسكيت ..... 6
- الجدول (2-1): خواص بعض المركبات البروفسكيتية و التطبيقات الممكنة لها ..... 12
- الجدول (1-2): جدول يوضح تغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغيير نوع الهدف المستخدم في أنبوبة كوليديج ..... 24
- الجدول (1-3): معلومات خاصة بالمركبات المرجعية ..... 40
- الجدول (2-3): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$  ..... 44
- الجدول (3-3): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  ..... 44
- الجدول (4-3): القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$  ..... 45
- الجدول (5-3): القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  ..... 46
- الجدول (6-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_6)$  ..... 47
- الجدول (7-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{SrMoO}_4)$  ..... 47
- الجدول (8-3): قيم الوسائط النظرية بـ  $(\text{SrFeO}_3)$  ..... 48
- الجدول (9-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6)$  ..... 48
- الجدول (10-3): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ..... 49
- الجدول (11-3): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ..... 50
- الجدول (12-3): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ..... 51
- الجدول (13-3): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ..... 51
- الجدول (15-3): العدد التناسقي لذرات المركب المدروس ..... 53
- الجدول (16-3): بعض المسافات بين ذرات المركب المدروس ..... 54
- الجدول (17-3): بعض الزوايا بين ذرات المركب المدروس ..... 54

## قائمة الرموز

أحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$ .	a
كاتيون .	A
أحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$ .	b
كاتيون .	B
العينة وأحد وسائط الشبكة البلورية $[A^\circ]$ .	c
سرعة الضوء في الفراغ.	C
درجة الحرارة .	$^\circ\text{C}$
عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع .	d
المسافة البينية بين مستويات الشبكة البلورية $[A^\circ]$ .	$d_{hkl}$
مدار في الطبقة 3d.	$d_z^2$
مدار في الطبقة 3d.	$d_{x^2-y^2}$
مدار في الطبقة 3d.	$d_{xy}$
مدار في الطبقة 3d.	$d_{xz}$
مدار في الطبقة 3d.	$d_{yz}$
إلكترون $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ c}$ .	$e^-$
طاقة الفوتون [ev] .	E
مستوي طاقي .	$E_g$
عصابة التكافؤ .	$E_v$
ثابت بلانك $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ [j.s]}$ .	h
شدة الإشعاع [U.A].	I
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 الايون A $[A^\circ]$ .	$r_A$
نصف قطر الايون B $[A^\circ]$ .	$r_B$
نصف قطر الايون O $[A^\circ]$ .	$r_O$
نصف قطر فيلم ديبيي شرر .	R
أحد عوامل الثقة ويمثل القيمة المتوقعة لقيمة الوزن $R_{wp} [-]$ .	$R_{exp}$
عامل شكل الانعراج [-].	$R_p$
عامل الوزن [-].	$R_{wp}$
المسافة بين خطين متتاليين في فيلم ديبيي شرر (nm) .	s
معامل التحمل " معامل غولدشميت " [-].	t
مصدر الأشعة X , درجة الحرارة [K] .	T
مستوي طاقي .	$T_{2g}$
عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي .	$U_{iso}$
فرق الكمون [eV].	V
الاستطاعة.	$W_i$
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 [Å].  
 $\nu$  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 الانعراج لبراغ [°].

## المؤشرات (الدالات)

- hkl قرائن ميلر.  
Rayons-X الأشعة السينية.

## الاختصارات

- A.S.T.M الجمعية الامريكية لاختيار المواد.  
GoF معامل التوافق أو معامل وجود التطابق [-].  
RAM ذاكرة الوصول العشوائي.  
RX الأشعة السينية.  
SG محلول- هلام.  
SOFC خلية الوقود ذات الاكسيد الصلب.  
SS المحلول الصلب.  
TMI أيونات المعادن الانتقالية.

# مقدمة عامة

إن الحياة البشرية في حاجة دائمة للطاقة فهي المسير الأساسي لكل ما يقوم به الإنسان ولا يحدث أي تطور على مستوى المعيشي، لذلك وجهت وسخرت كل البحوث في مجال الطاقة المتجددة والبحث عن تعويض للوقود التقليدي "النفط" ولا سيما بعد ارتفاع الأسعار الملحوظ في الأسواق العالمية.

حاليا الهدف من جميع الأبحاث الطاقوية في العالم هو محاولة إحلال مصادر الطاقات غير المتجددة بمصادر أخرى للطاقات المتجددة (طاقة شمسية، طاقة الرياح، طاقة مائية.... الخ) والمتوفرة بشكل كبير وغير مكلفة كما أنها أقل تلويثا للبيئة. وخلال العقدين السابقين اهتمت الدول المتقدمة بمحاولة استخدام الهيدروجين كحامل للطاقة ورصدت من أجل ذلك مبالغ كبيرة للحصول على نتائج ايجابية في هذا المجال، حيث توصل هؤلاء إلى صنع مركبات تعتمد على الهيدروجين كوقود لها وهي ما يسمى بخلايا الوقود والتي تصل كفاءة تشغيلها إلى حوالي 60%.

تعتبر خلية وقود الاكاسيد الصلب من أكثر أنواع الخلايا كفاءة حيث تصل في بعض الأحيان إلى 70% مما جذبت انتباه العلماء والباحثين وراح اغلبهم للبحث في مشاكلهم و العوائق التي تقف حاجزا أمام تطويرها، واكبر مشكل تعانيه هذه الخلية هي درجة حرارة التشغيل التي تصل إلى  $1000^{\circ}\text{C}$  مما يجعلها قصيرة الحياة وتتطلب استخدام مواد باهظة الثمن، مما أدى إلى البحث عن اكاسيد ذات ناقلية أيونية عالية في درجات حرارة معتدلة، فكان التقدم العلمي الهائل الذي شهده علم البلورات وخصوصا الاشعة السينية الفضل في تحقيق هذه الغاية من خلال التعرف على التركيب البلوري، الخصائص الكيميائية والفيزيائية المميزة للمواد البلورية. بحث العديد من الباحثين في مجال الناقلية الأيونية حيث كانت اغلب النتائج أعمالهم كانت في مجال مواد البروفسكيتية ومركبات البرونمليريت لأنها اكاسيد اظهر ناقلية أيونية جيدة للأكسجين في مختلف درجات الحرارة. في هذه المذكرة قمنا بدراسة احد هذه المركبات البروفسكيتية وهو  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  الذي اظهر ناقلية أيونية جيدة للأكسجين في درجة الحرارة.

إذن غايتنا من هذه الدراسة هي تحديد البنية البلورية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  بواسطة انعراج الاشعة السينية على المساحيق، حيث تم تقسيم المذكرة إلى ثلاث فصول:

**الفصل الأول:** سيتم التطرق في هذا الفصل إلى معلومات عامة حول بنية البروفسكيت، باستهلال الدراسة بالوصف العام للبنية ثم إلى شروط استقرارها و، وكذلك الخواص الفيزيائية و التطبيقات الممكنة لبنية البروفسكيت.

**الفصل الثاني:** سنتطرق في هذا الفصل إلى نبذة تاريخية عن الأشعة السينية، وكذلك سيتم توضيح طبيعتها وطريقة إنتاجها، وسنتطرق أيضا إلى قانون براغ وسنختم هذه التقنية ببعض الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية ومن أهمها البلورات الأحادية والمساحيق.

**الفصل الثالث:** وفي هذا الفصل سنتطرق إلى تحضير وتحديد البنية البلورية لعينة من مركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  على هيئة مسحوق وذلك بطريقتين هما الطريقة الصلبة وطريقة (محلول - هلام) بالأكسيد.

## مراجع المقدمة

- [1] أ.د.محمود نصر الدين, الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها, الهيئة العربية للطاقة الذرية, (2008) تونس.
- [2] أ.ديسري مصطفى, فيزياء الحالة الصلبة, الجزء الأول, منشورات دار الأكاديمية للطباعة و التأليف والترجمة و النشر, (2007) ليبيا.
- [3] د. عبيرات مقدم و أ. بلخضر عبد القادر, "الطاقة وتلوث البيئة والمشاكل البيئية العالمي", مجلة العلوم الاقتصادية وعلوم كلية العلوم الاقتصادية وعلوم التسيير جامعة عمار ثليجي الأغواط (2007).
- [4] ف. فقير, "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب "SrFeO<sub>2.5</sub>", مذكرة ماستر, جامعة الوادي الجزائر, (2014).
- [5] ك. بكاكرة, "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب Ca<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>FeO<sub>2.5</sub>", مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2015).
- [6] ع. نعيمة, م. سليمان, "علم البلورات والأشعة السينية", دار الفكر العربي, مصر, (2005).

# الجزء النظري

# الفصل الأول

عموميات حول مركبات  
البروفسكيت وتطبيقاتها

## 1-1- مقدمة:

تعتبر الأكاسيد ركيزة أساسية في الثورة الصناعية التكنولوجية لهذا فقد لقيت عناية خاصة من قبل الباحثين في فيزياء المواد وبسبب العدد الكبير من عائلات الأكاسيد فقد تم إيجاد مجموعة من عائلات الأكاسيد التي تلعب دورا مهما في الصناعات وهي العائلة البروفسكيتية ذات الصيغة  $ABO_3$  [1]. إحدى التطبيقات الجديدة لهذه المواد هو استخدامها كمصعد أو مهبط في خلايا الوقود الصلب SOFC [2].

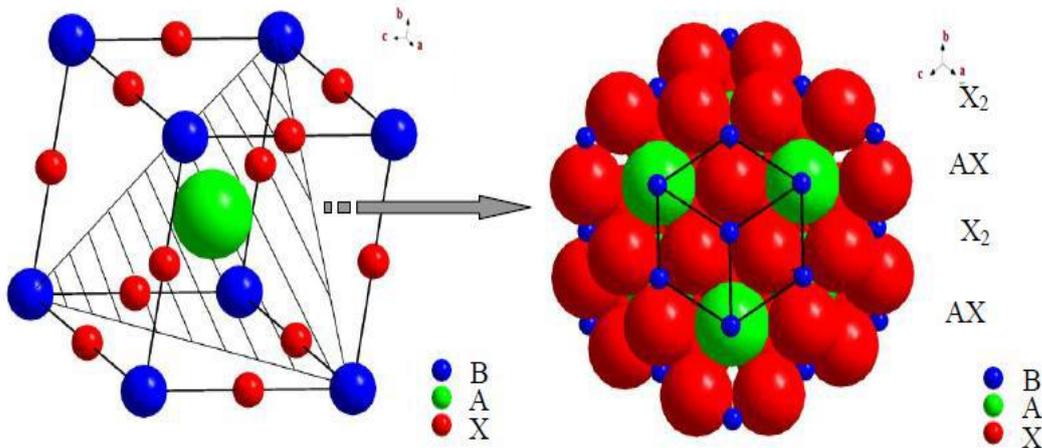
و بهذا المقضى سيتم التطرق في هذا الفصل إلى بنية البروفسكيت, باستهلال الدراسة بالوصف العام للبنية ثم إلى شروط استقرارها كذلك الخواص الفيزيائية و التطبيقات الممكنة لبنية البروفسكيت.

## 2-1- لمحة تاريخية عن البنية البروفسكيتية :

تم اكتشاف أكسيد كالسيوم التيتانيوم  $CaTiO_3$  في جبال الأورال من طرف الجيولوجي غوستاف روز ( Gustav Rose ) سنة 1839م و أعطاه اسم Perovskite تكريما لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski), كما نشر لأول مرة التركيب البلوري لبنية البروفسكيت سنة 1945م من طرف عالم البلورات الأيرلندي ميغاو (Megaw) بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم  $BaTiO_3$  [1, 3-5].

إن عائلة البروفسكيت تشمل المعادن, العوازل, المواد فوق الناقلة, المواد المغناطيسية و أنصاف النواقل بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة [1].

مركبات البروفسكيت هي عبارة عن أكاسيد معدنية ذات بنية مكعبة أو شبه مكعبة الشكل تشمل العديد من المركبات ذات الخواص الملفتة للانتباه كالعزل الكهربائي [6], الناقلة الفائقة و الناقلة الأيونية لأيونات الأكسجين أو الهيدروجين [1]. التركيبة البنوية لها تعرف بالصيغة  $ABX_3$  حيث أن A و B عبارة عن كاتيونات و X أنيون يمكن أن يكون  $(Br^-, F^-, Cl^-, S^{2-}, O^{2-})$  يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراصة محكمة التراص و تتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و  $X_2$  [7,5], كما هو موضح في الشكل (1-1).



الشكل (1-1): خلية الوحدة للبروفسكيت حيث يتوضح تناوب الطبقات الأيونية  $AX$  و  $X_2$  [5].

### 3-1- وصف بنية البروفسكيت :

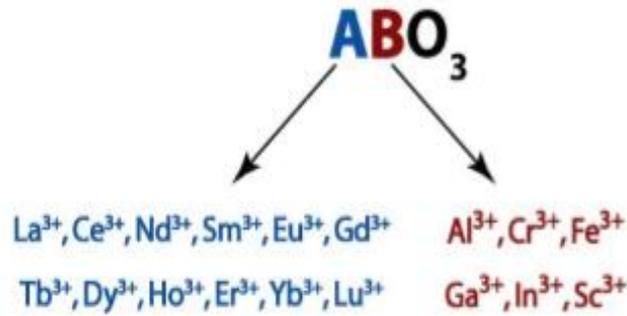
البنية المثالية للبروفسكيت تأخذ الصيغة  $ABO_3$ , ذات بنية بلورية مكعبة و زمرة فضائية  $Pm\bar{3}m$ .

في الحالة العامة لـ  $ABO_3$ : "A" و "B" شاردتين مهبطيتين و "O" شاردة مصعدية [1].

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

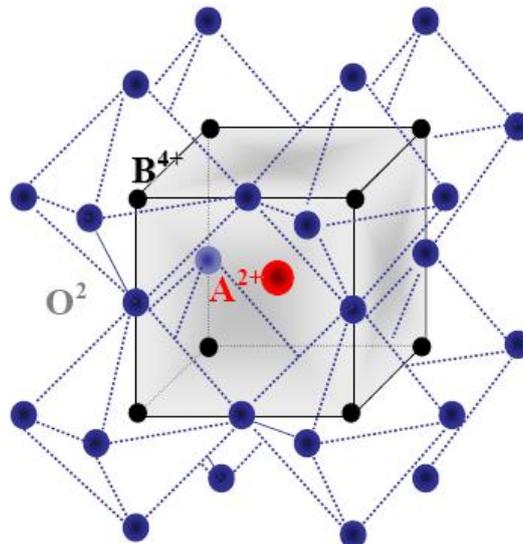
B فهو أقل حجما من A من المعادن الانتقالية (أنظر الملحق A) يتميز بجوار أقرب يساوي 6.

O هي أنيون أكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6 (4 مع A و 2 مع B) [6, 8-9] الشكل (2-1) يوضح بعض المعادن المميزة لـ A و B.



الشكل (2-1): بعض المعادن المميزة لـ A و B [10].

بنية البروفسكيت عبارة عن بنية ثلاثية الابعاد يكون فيها الكاتيون الأصغر B موجود في بنية ثماني الوجوه، ثمانية الوجوه هذه ترتبط مع بعضها البعض عن طريق القمم، الكاتيون A موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين. الشكل (3-1) يوضح ثمانية الوجوه [9].



الشكل (3-1): رسم يوضح ثماني الوجوه BO6 في خلية بروفسكيت [9].

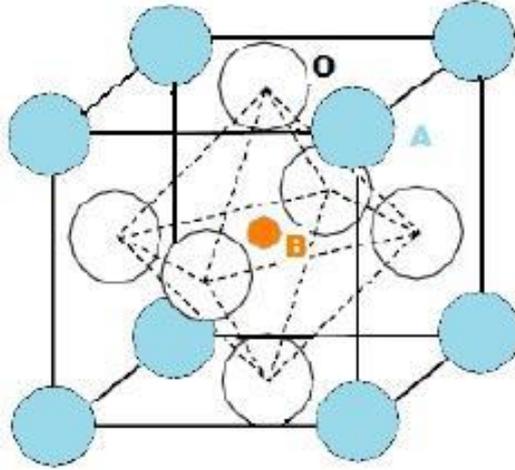
من خلال إختيارنا للمبدأ، هناك طريقتين لوصف البنية:

- الطريقة 1:

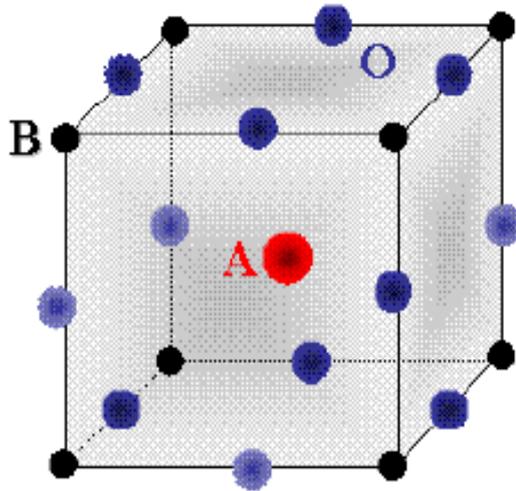
A يكون في المبدأ ذو الموقع  $1a(0,0,0)$ , B يكون في مركز المكعب ذو الموقع  $3d(0,1/2,1/2)$ . الشكل (4-1) (a).

- الطريقة 2:

المبدأ ينزاح بشعاع  $(1/2,1/2,1/2)$  مما يجعل A ينتقل إلى الموقع  $1b(1/2,1/2,1/2)$ , B ينتقل إلى الموضع  $1a(0,0,0)$  و ذرات الأكسجين تشغل أنصاف أضلاع المكعب، ذات المواقع  $3d(1/2,0,0)$ . الشكل (4-1) (b) [12,11,9,4].



[9] (a)



[11] (b)

الشكل (4-1): البنية المثالية للبروفسكيت.

من أجل تشكيل بنية البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية ( $A^{+m}, B^{+n}$ ) أي  $n$  و  $m$  على التوالي يساوي إلى  $+6$  و هذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث سيوضع الكاتيون الأقل حجما  $B^{+n}$  في رؤوس المكعب، وتشغل الأيونات  $O^{2-}$  مركز الحواف أما الكاتيون  $A^{+m}$  فيكون في مركز المكعب [11,6].

يمكن أن نلخص أنماط أكاسيد البروفسكيت الجدول التالي:

الجدول (1-1): أنماط أكاسيد البروفسكيت [6].

أمثلة	أنواع الأكسدة	المجموعة
$NaNbO_3, KTaO_3, NaTaO_3$	$A^{+1}B^{+5}O_3$	I
$BaTiO_3, PbTiO_3, SrTiO_3$	$A^{+2}B^{+4}O_3$	?
$YCrO_3, LaAlO_3, YAlO_3$	$A^{+3}B^{+3}O_3$	III

4-1- أنواع بنية البروفسكيت:

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

- بنيات بروفسكيتية بسيطة

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

(  $BaTiO_3, KnbO_3, NaTaO_3, PbTiO_3$  .....الخ) [11, 10].

- بنيات بروفسكيتية معقدة

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

(  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3; PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3; PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  .....الخ) [10, 4].

5-1- شروط استقرار بنية البروفسكيت :

من شروط استقرار هذه البنية نذكر ما يلي :

1-5-1- تصنيف glazer :

اقترح "Glazer" تدوين سنة 1972م يسمح بتصنيف جميع دورانات ثماني الوجوه حول المحاور في مكعب البروفسكيت. هذا التدوين يصف 23 نظاما (أنظر الملحق B) لـ "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 [14-12].

يتم وصف الاستدارة حول كل محور بواسطة رمزين:

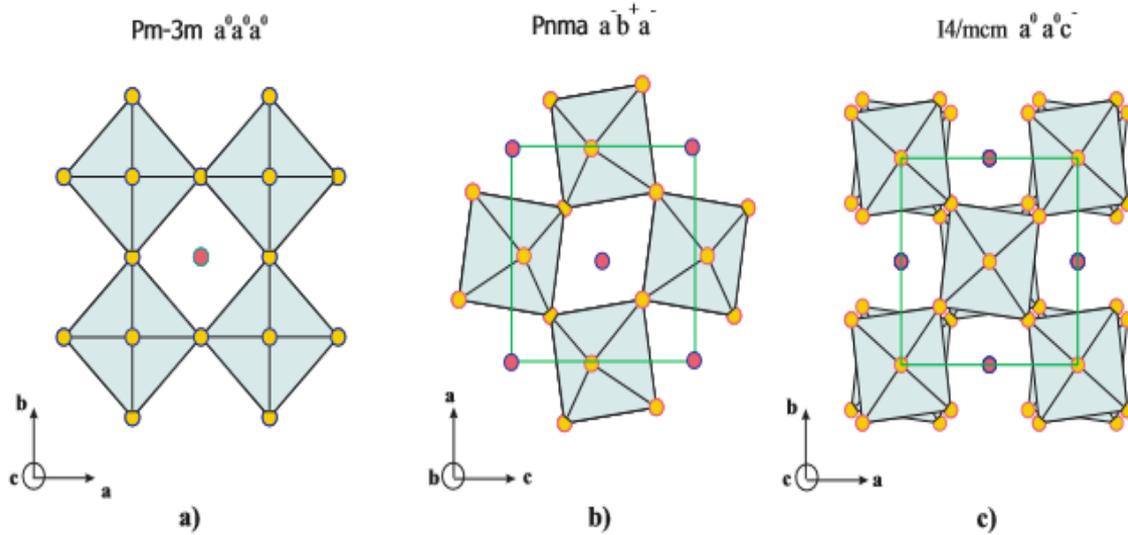
- الرمز الأول:

$a, b, c$  تميز سعة الدوران حول هذا المحور نسبة إلى سعة الدوران حول المحاور الأخرى. إذا كانت السعة نفسها يتم استخدام نفس الحرف لكل محور، وإلا يتم استخدام حرف آخر.

- الرمز الثاني:

هو الأس الذي يشير إلى ما إذا كان دوران الثمانية في الطبقات المتجاورة هو نفسه (+) أو في الاتجاه المعاكس (-) و الأس 0 يعني أنه لا يوجد استدارة حول المحور المعتبر [15-16].

كما هو موضح في الشكل (5-1).



الشكل (5-1) : مثال عن ملاحظات Glazer من أجل زمر مختلفة [15].

$a^0 a^0 a^0$  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 الاتجاه المعاكس ومتطابقة في الاتجاه مع  $b$ . ويقابل التمثيل الزمرة الفضائية  $Pnma$ .

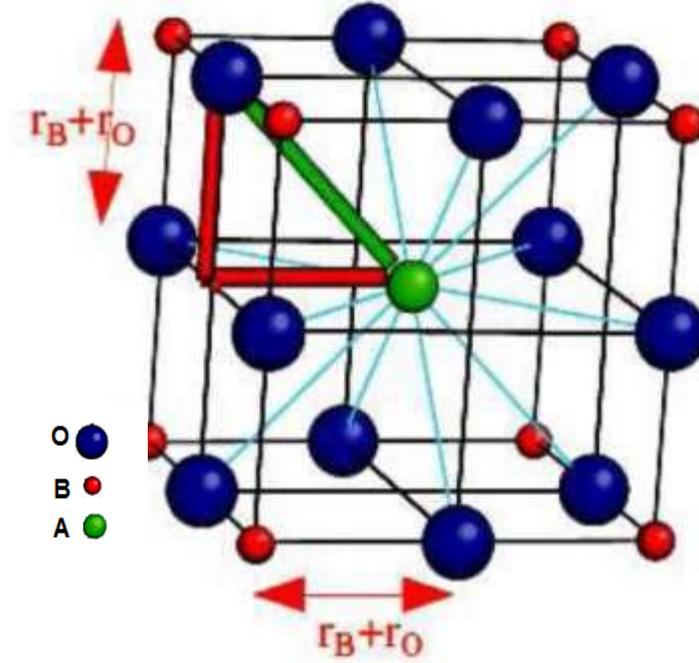
$a^0 a^0 c^-$  السعة الكبيرة للتناوب هي صفر علي طول المحور  $A$  و  $B$  (اي في الطبقة الاساسيه) ولكن هناك استدارة طويلة للمحور الواسع مع اتجاه المحاذاة بين كل طبقه. ويقابل هذا التمثيل الزمرة الفضائية  $I4/mcm$  [15].

### 1-5-2- معامل التحمل (Le facteur de tolérance) :

درس غولدشميت "Goldschmidt" استقرار البنى البروفسكيتية سنة 1928 بإستخدام معايير هندسية. وبما أن البنية البروفسكيتية تتمتع بمرونة عالية وهذه المرونة ينشأ عنها مقدار بعدي خاص بأبعاد الخلية يسمى معامل التحمل  $t$ . عرّفه غولدشميت على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية [5].

يمكن تعريفه أيضا على انه درجة من عدم التوافق بين الطبقات  $AX$  و  $BX_2$  على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار لتحمل الأيونات أولا من قبل البروفسكيت [15].

إن المسافة بين الذرات من نفس النوع أي  $BB$  و  $AA$  في البنية البروفسكيتية و التي يُعبر عنها بـ (a), تخضع لشروط من أجل تحقيق الاستقرار و يعود هذا إلى حجم الكاتيونين  $A$  و  $B$  في الخلية كما هو موضح في الشكل (6-1).



الشكل (6-1): صورة توضح الأبعاد بين الذرات في بلورة بروفسكيت [17].

بحيث تم تعريف معامل التحمل من قبل العلاقة:

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

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

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

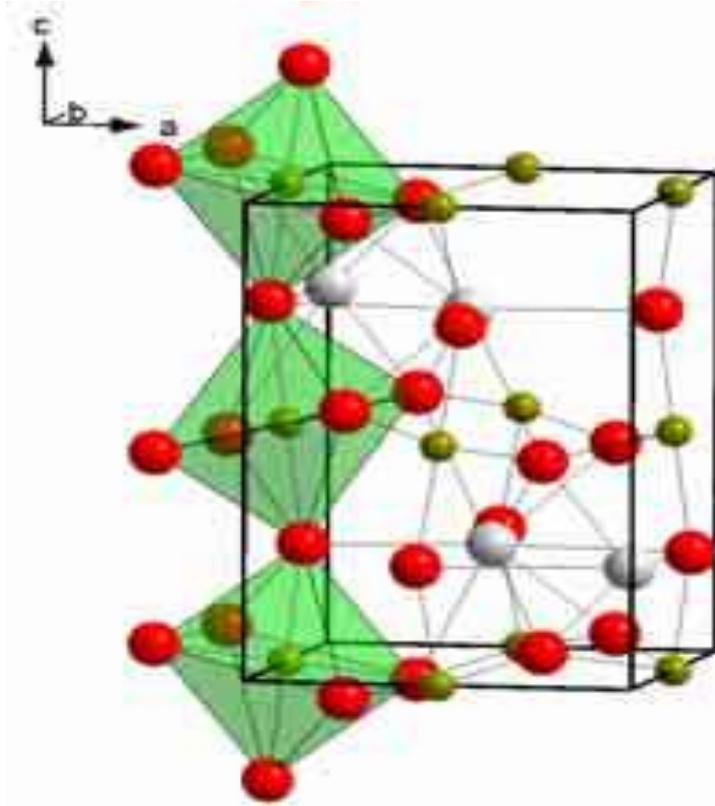
حيث تمثل  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  أنصاف أقطار الذرات A, B و O على التوالي. وبما أن الخلايا مختلفة بين بعضها البعض فإن العلاقة العامة المتعلقة بأبعاد الخلية تكون كالتالي :

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

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

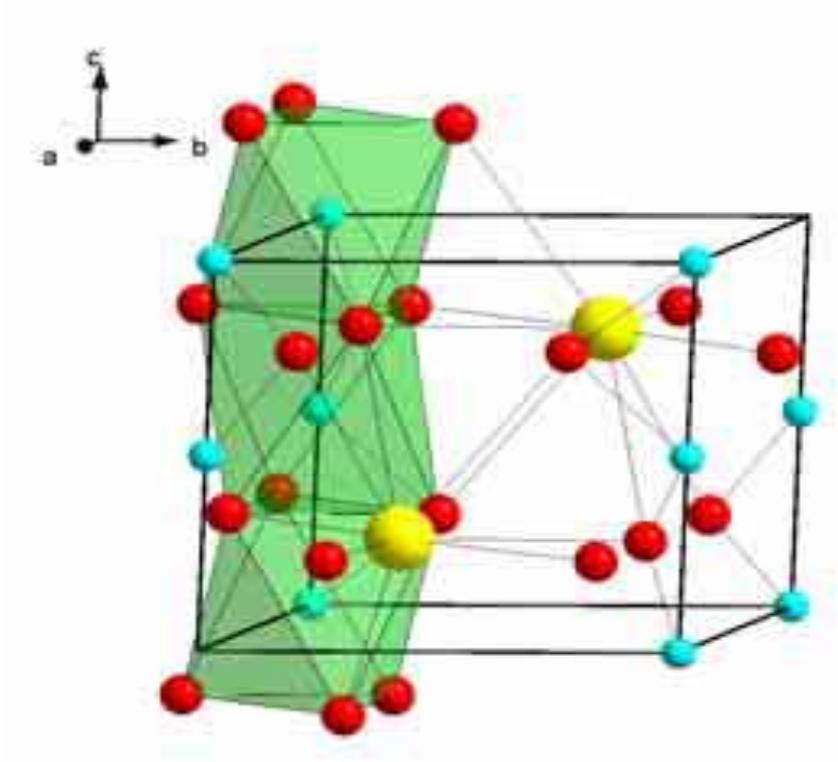
البنية البروفسكيتية تستقر من أجل  $0.75 < t < 1.02$ . حيث تتوافق الشبكة المكعبة المثالية مع القيمة  $t = 1$  حيث تكون أبعادها كالاتي  $r_A = 1.44\text{\AA}$ ,  $r_B = 0.605\text{\AA}$ , و  $r_O = 1.40\text{\AA}$  [18-20].

من أجل قيم  $t$  أقل من 1 فإنه يحدث إنخفاض في تناظر التركيب البلوري و بالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية ( $Imma, I4/mcm, \dots$ )، وتكون البنية معينة مستقيمة (Orthorhombique) مثل الأكسيد  $GdFeO_3$  [10, 21], كما هو موضح في الشكل (7-1).



الشكل (7-1): تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية معينة [22].

من أجل  $t$  أكبر من 1 فإن البنية تصبح سداسية وهذا نتيجة لانحرافات في بنية البروفسكيت المستقر و نذكر على سبيل المثال  $BaMnO_3$ , ففي هذه الحالة يتم تكديس الطبقات القريبة وتترتب بطريقة سداسية (Hexagonal) مقارنة مع البنية المثالية مما يؤدي إلى تشارك ثمانية الأسطح أوجهها [10, 21], كما هو موضح في الشكل (8-1).



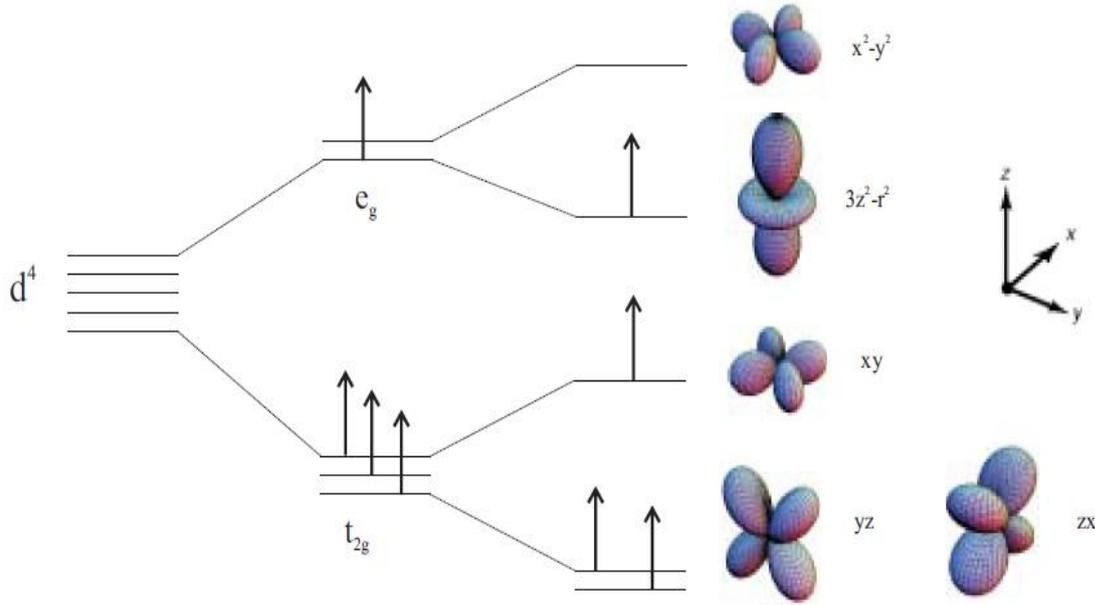
الشكل (8-1): تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية [22].

### 3-5-1- فعل يان – تيلر (L'effet Jahn – Teller) :

عرف هذا الفعل سنة 1937 م من طرف العالمين آرثر هيرمان يان و إدوارد تيلر و هو يصف التشوهات الهيكلية عند الضغط أو السحب الذي يحدث لثمانية الوجوه  $BO_6$ . ويمكن تعريفه من خلال النظرية التالية "أي جزيء غير خطي لا يمكن أن يكون له إنحلال من الحالة الإلكترونية إلى الحالة المستقرة".

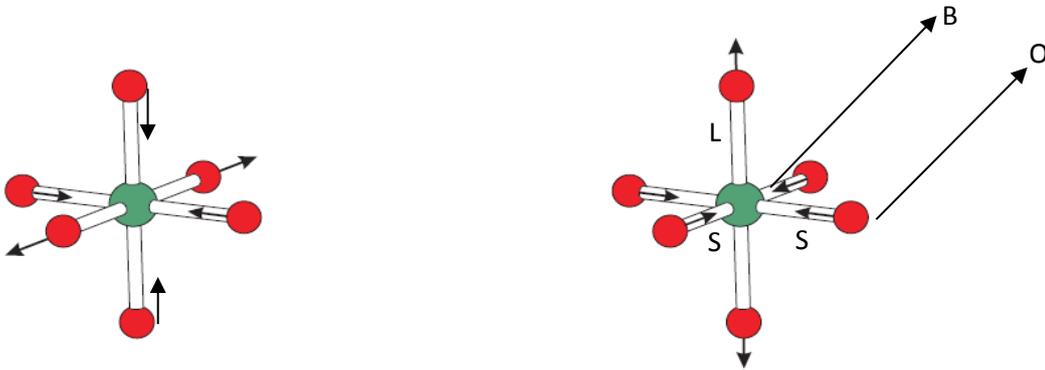
إن الكاتيونات B فقط التي لها مثل هذا التأثير بسبب حالتها الإلكترونية 3d إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 مدارات ذرية حيث تتحلل عند مستوي  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) و عند مستوي  $E_g$  ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) في حقل ثماني الوجوه، يتم خفض طاقة المدارات  $t_{2g}$  بالنسبة إلى طاقة المدار  $E_g$  [15, 23].

إن تأثير يان- تيلر يؤدي إلى حالة إنحطاط لمستويات الطاقة  $E_g$  و  $t_{2g}$ ، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الإلكترونات و حالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، بالإضافة إلى ذلك فإن مستويات مدارات  $E_g$  و  $t_{2g}$  تنخفض مفضولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة و التقليل من الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (9-1) و بالتالي يحدث تشوه (إستطالة أو ضغط) في ثماني الوجوه للأوكسيجين حول الكاتيونات B [15, 23].



الشكل (9-1): إنقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان – تيبلر [23].

يتم هذا التشوه من خلال اختلاف مناحي من الروابط المختلفة. ويمثلها تراكب وضعي الاهتزاز Q2 و Q3 المبين في الشكل (10-1). وتستقر البنية عن طريق تمييز 3 أطوال روابط لروابط ثماني الوجوه وهي الروابط الطويلة (L). الروابط القصيرة (S) في المستوى (XYO) والمحور Z يربط الطول المتوسط بالطول m [15].



الشكل (10-1): نوع الاهتزاز Q2 و Q3 لثماني الوجوه  $BO_6$  [15].

## 6-1- الخصائص والتطبيقات للبروفسكيت :

تكمن أهمية البنية البروفسكيتية من خلال المعادن الانتقالية (TMI) لثماني الأسطح  $BO_6$  لأن أغلبية الأيونات A من العناصر القلوية أو القلوية الترابية النادرة و هذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطيسية، لا يرتبط هذا التنوع بمرونتها الكيميائية فحسب، بل يرتبط أيضاً بدرجة أكبر بالطابع المعقد الذي تلعبه أيونات المعادن الانتقالية في بعض الأوساط مع الأكسجين أو الهاليدات [24, 25]. في حين ترتبط المغناطيسية و الإلكترونية عادةً بقذف الكترولونات

المستوي 3d - TMI, إلا أن خصائص العزل متصلة بالتوزيع الالكتروني في المستوي 3d إلكترونياً. تعدد الترددات, توافق لحظات عازلة للحرارة الكهرومغناطيسية والمغناطيسية, و هي ظاهرة نادرة لمجموعات نقاط مغناطيسية منخفضة التماثل تسمح باستقطاب تلقائي, ومع ذلك في وجود تفاعلات متنافسة يتم الإبلاغ عن وجود روابط [26].

ومن أهم خصائص البروفسكيت نذكر:

إن متوسط السماحية العازلة ( $\epsilon$ ) أو المواد الفيروكهربائية لها أهمية كبيرة في البنية البروفسكيتية على سبيل المثال الخزفيات في الهندسة والإلكترونيات, وقد درست بروفسكيت التيتانيوم و النيوبيوم, BaTiO<sub>3</sub> و LiNbO<sub>3</sub> بشكل مكثف في الماضي. حيث يعتمد ( $\epsilon$ ) بشكل كبير على عمليات النزوح القطبية الجماعية لأيونات المعدنية فيما يتعلق بالأكسجين الشبكي وهو ظاهرة غير خطية ومتغيرة بشكل كبير [6, 27]. و ميزة الفيروكهربائي المذكورة في الجدول أدناه للمركب BaTiO<sub>3</sub> تعني إحتفاظ البلورة بخاصية الاستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد. يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل  $t$  بقيمة 1.06 لأن الأيون  $T^{+2}$  إلى حد ما صغير بالنسبة ل فراغ ثماني الوجوه, لذلك سوف يتراخى نحو 5 أيونات أكسجين في الجسم الثماني وتخضع كل الأيونات  $T^{+2}$  المجاورة لهذا الفعل, و بناء 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 لأنهل لا تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي [17, 23].

أما عن ميزة النقل الأيوني المذكورة في الجدول وخاصة لأيونات الاكسجين مهمة في تطبيقات مثل خلايا الوقود و الأغشية النفوذة للأوكسجين, فلقد استخدمت مواد ذات ناقلية سريعة للاوكسجين منذ فترة تقارب 1000 درجة مئوية ولهذا تجرى الدراسات اليوم للبحث عن مواد تعمل في درجات حرارة منخفضة لأن هذه الأخيرة من شأنها تسهيل تشغيل هذه التطبيقات. فعلى سبيل المثال, يعتبر المشتق البيروفسكيتي 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 [22].

الجدول (4-1) : خواص بعض المركبات البروفسكيتية و التطبيقات الممكنة لها [22].

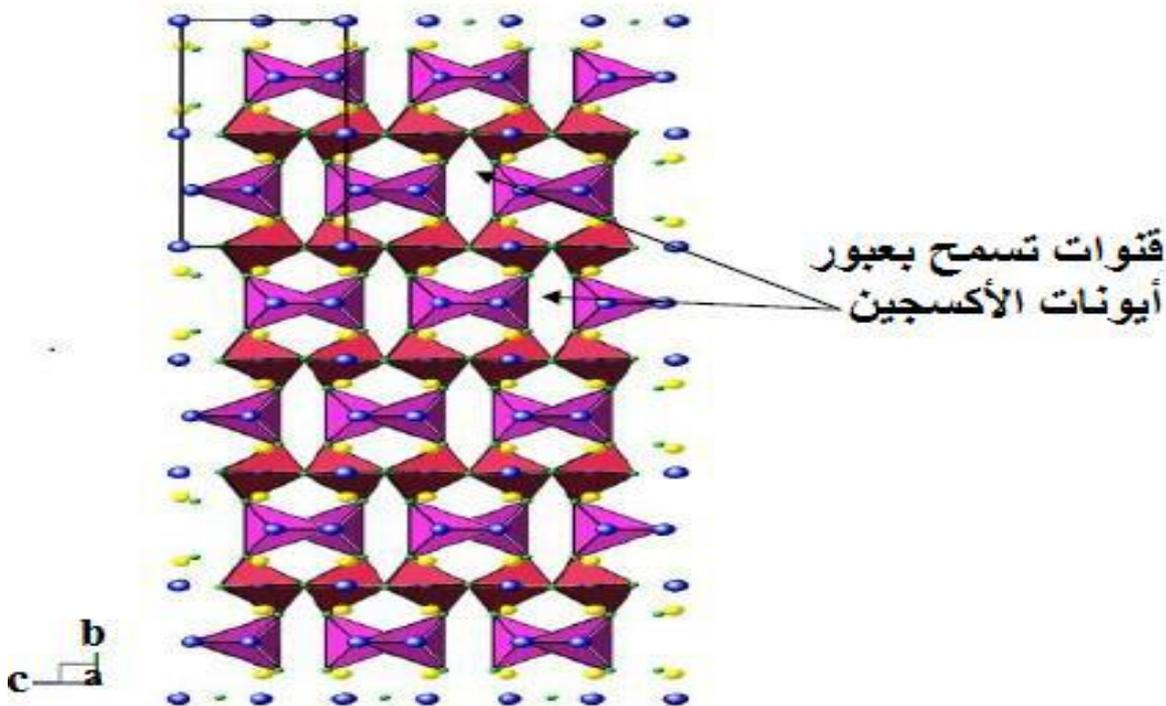
المركب	التطبيقات	الخصائص
CaTiO <sub>3</sub>	أمواج الميكروويف	عازل
BaTiO <sub>3</sub>	ذاكرة الكمبيوتر (RAM)	فيرو كهربائي
PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	المجسات	بييزوكهربائي (كهروضغطي)
Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	أشباه النواقل	شبه ناقل
Y <sub>0.33</sub> Ba <sub>0.67</sub> CuO <sub>3-x</sub>	كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية	ناقلية فائقة
(Ln,Sr) CaO <sub>3-x</sub>	نشر الغاز في الأغشية	الناقلية المختلطة للإلكترونات و الأيونات

المركب	التطبيقات	الخصائص
BaInO <sub>2.5</sub>	إلكتروليت خلية الوقود الصلب	ناقل أيوني
AMnO <sub>3-x</sub>	رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة	مقاومة مغناطيسية كبيرة

### 7-1- النقل الأيوني :

إن النقل الأيوني يمثل مبدأ عمل و وظيفة مهمة تعتمد عليها مركبات خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC) في عملية إنتاج الطاقة الكهربائية. إن محاولة إيجاد أكاسيد ذات ناقلية جيدة لأيونات الأوكسجين عند درجات الحرارة المعتدلة لزيادة كفاءة هذه الخلايا، فالبروفسكيتات المنقوصة الأوكسجين يمكنها أن تنقل الأيونات من مكان إلى آخر و ذلك من خلال إحتوائها على أماكن شاغرة كما هو موضح في الشكل (11-1)

تعتمد خاصية النقل الأيوني التي تتمتع بها هذه المركبات أساسا على حجم الأيونات و الفجوات التي تنتقل عبرها [17, 22].



الشكل (11-1) : شكل توضيحي للأماكن المحتملة لعبور أيونات الأوكسجين في مركبات البرونمليريت [17].

**8-1- خلاصة الفصل:**

تعتبر البنية البروفسكيتية من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية وهي مواد صلبة على شكل مسحوق صيغتها العامة  $ABO_3$ , تعتبر هذه البنية أكثر المركبات تنوعا من حيث الخصائص الفيزيائية.

حيث يتم إعطاء الوصف الدقيق لهذه البنية من خلال انعراج الأشعة السينية و هذه الأخيرة ضمن الطرق التجريبية التي سيتم دراستها في الفصل الثاني.

## 9-1- مراجع الفصل الأول:

- [1] بوديار عبيد، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار-عنابة، الجزائر، (ص5-7)، 2014.
- [2] E.C. C. de Souza, R. Muccillo, " Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors " , *Materials Research*. 13(3): 385-394, 2010.
- [3] Khedidja Sahraoui, " Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO3-CaTiO3", diplôme de Magister , Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2008.
- [4] M. Doreir BENZEBEIRI, " Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite Pb1-xCax [(Zr0.53, Ti0.47)0.75Sb0.25]O3" , thèse doctorat, Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2012.
- [5] Mohammed Sadok MAHBOUB , "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca1-xSrxFeO2.5-δ (δ =0, 0.5)" , these doctorat , Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2012.
- [6] م. وثام عبدالقادر عقاد أ. د. ابراهيم اسماعيل أ. د. عدنان كودلاً , " تفاصيل تشكل تيتانات السترونسيوم بطريقة الاصطناع الصلب " , مجلة جامعة البعث , المجلد 83 العدد 17 , عام 2016 .
- [7] Feredrike Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with perovskite related structures", these doctorat , Universtet Stockholms , Suède , 2006.
- [8] Farida Bouremmad , "Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques" , thèse doctorat , Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2010.
- [9] Hayet Menasra , "Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb0.95(La1-z, Biz)0.05[(Zr0.6, Ti0.4)0.95(Mn1/3, Sb2/3)0.05]O3" , these doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra , Algérie , 2015.
- [10] Mark R. Levy, " Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials " , these doctorat , University of London , London , 2005.
- [11] Mme khariief Amel , "Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb1-xLazCax [(ZrY Ti1-Y)0.75 (Sb) 0.25]O3" , Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2012.
- [12] A.M.Glazer, " the classification of tilted octahedra in proveskites", *Acta Crystallographica B*, 28:3384-92, 1972.

- [13] P.M. Woodward, " Octahedral tilting in proveskite I geometrical consideration", Acta Crystallographica B, 53:32-43, 1997.
- [14] P.. Woodward, " Octahedral tilting in proveskite II structure stabilizing forces", Acta Crystallographica B, 53:44-66, 1997.
- [15] Cécile Autret , "Etudes de perovskites de manganése ( et structures dérivées ) à propriétés de magnétarésistance colossale" ,thèse doctorat , Université de Caen/Basse – Normandie , France , 2002.
- [16] D.I. Woodwar I.M.Reancy, " Electron diffraction of tilted proveskites", Acta Crystallographica B, 0108-7681, 2005.
- [17] Salma tedjani, "Calculation of the oxygen rate in the  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$  compounds", these master, University of Echahid Hamma Lakhdar- El-oued, Algérie, 2016.
- [18] S.Geller, "Crystal structure of golodinium or thoferrite  $GrdFeO_3$ ", Journal if chemical physics, 24 :1019, 1956.
- [19] S.Geller E.A.Wood, "Crystallographic studies of proveskite-like compouns.I.rare eaeth or thoferrites and  $YFeO_3$ ,  $YCrO_3$ ,  $YAlO_3$ ", Acta crystallographica, 9:563-568, 1956.
- [20] S.Geller E.A.Wood, "Crystallographic studies of proveskite-like compouns .IV.rare earth scandtes, vanadites, galliates, orthochromites", Acta crystallographica, 10:243, 1957.
- [21] Loïc Le Dréau , " Phase transitions and oxygen ordering in  $La_2CoO_{4+\delta}$  and (T, T')- $La_2CuO_4$  : single crystal growth and structural studies using synchrotron and neutron diffraction methods", these doctorat , Université de Rennes 1 ,France , 2011.
- [22] بكاكرة كريمة, "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب  $C_{0.95}Sr_{0.05}O_{2.5}$ ", مذكرة ماستر, جامعة الشهيد حمه لخضر –الوادي, الجزائر.
- [23] س برحومة / ن حومدي, " دراسة البنية البلورية للمركب  $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ ", مذكرة ماستر , جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي , الجزائر , 2017.
- [24] P. Lemmens P. Millet, "Spin - Orbit - Topology. a Triptych", Led. Notes Phys. 645, 2004.
- [25] H. Schmid, "MUL TI-FERROIC MAGNETOELECTRICS", Ferroelectrics, 1994.
- [26] J. Hemberger P. Lunkenheimer/ R. Fichtl/ H.A.K. von Nidda/ V. Tsurkan, and A. Loidl, "Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic  $CdCr_2S_4$ ". Nature, 2005.
- [27] G. Shirane, "Neutron scattering studies of structural phase transitions at Brookhaven", Rev. Mod. Physics 46, 1974.

# الفصل الثاني

الطرق والتقنيات  
المستعملة

## 1-2- مقدمة:

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

لقد ساهمت الأشعة السينية سواء بالأبحاث التي جرت حولها أو بتلك التي جرت بواسطتها في حل كثير من المعضلات التي يواجهها العلم. حيث ركزت أولى تطبيقات الأشعة السينية على دراسة البلورات بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات. انطلاقاً من دراسة شبكة بلورية طول موجة الإشعاعات X, وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [1].

سنتطرق في هذا الفصل إلى نبذة تاريخية عن الأشعة السينية, وكذلك سيتم توضيح طبيعتها وطريقة إنتاجها, وسنتطرق أيضاً إلى قانون براغ وسنختم هذه التقنية ببعض الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية.

## 2-2- نبذة تاريخية:

قبل 123 سنة اكتشف الفيزيائي رونتنجن (Roentgen) أشعة كهرومغناطيسية بالصدفة حيث لم تكن معروفة له, لم يعلم رونتنجن انه قد اكتشف الاشعة السينية التي ستلعب دورا كبيرا في مجالات الطب والصناعة والأمن حتى يومنا هذا, حيث لم يخطر على باله انه سيكشف الاشعة السينية وكان ذلك يوم الثامن من نوفمبر 1895 م [2].

كان رونتنجن يعمل في مختبره بمعهد الفيزياء بجامعة يوليوس- كسيميليانس على أنابيب الكاثود, يحاول مراقبة الأضواء الصادرة من تجربته على هذه الأنابيب, ولاحظ أن زجاجا على مسافة بعيدة كان لا يجب إن يصله الضوء أبدا يشع رغم أن هناك لوحا خشبيا وورقة من الكربون بين مصدر الإشعاع والزجاج.

أصيب رونتنجن بالدهشة, ولم يخرج لمدة أسابيع من مختبره الذي يقع فوق غرفة نومه, وبقي يبحث في سبب هذه الظاهرة. وأطلق رونتنجن على الاشعة الكهرومغناطيسية التي اكتشفها بالإنجليزية بعد ذلك -X- أي الاشعة السينية باللغة العربية فيما أطلق عليها في ألمانيا تيمناً بمكتشفها أشعة رونتنجن [3].

أخذ رونتنجن أول صورة لجسد إنسان يوم 22 ديسمبر 1895 م وهي يد زوجته. ومن ثم في الحرب العالمية الأولى بدأ الأطباء باستخدام الاشعة السينية على نطاق واسع, ليس فقط لاكتشاف الكسور, بل حتى لفحص الالتهابات البكتيرية. واليوم أيضا تستعمل الاشعة السينية في مجال الفحص الأمني و في المجال الصناعي.

توفي رونتنجن عام 1923م عن 77 عاما بعد إصابته بسرطان القولون. لكن إصابته بالمرض لم تكن نتيجة تعرضه للأشعة السينية, لأنه تعرض لجرعات قليلة نسبيا منها [4].

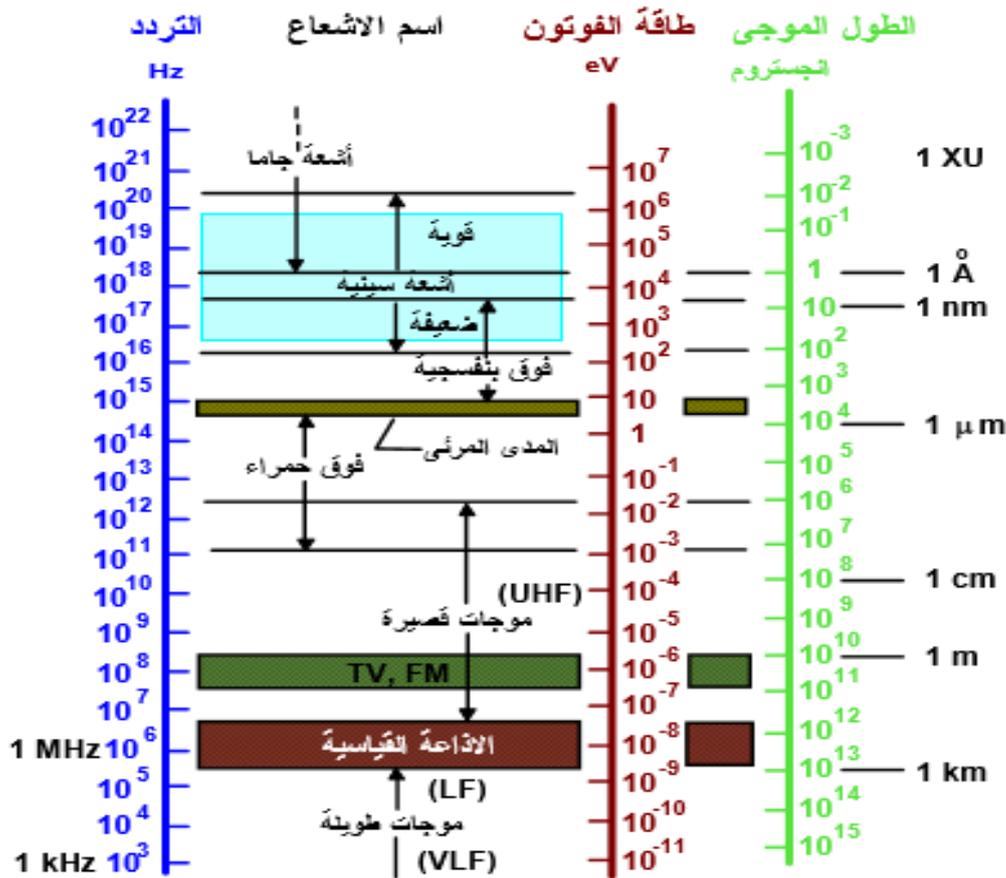
## 2-3- الإشعاع السينية:

### 2-3-1- ماهية الإشعاع السينية :

للأشعة السينية نفس طبيعة الضوء, أي أنها موجة كهرومغناطيسية تختلف عن موجة الضوء المرئي بطول الموجة فقط , إذا إن ذبذبة أي أشعة سينية أعلى من ذبذبة الضوء المرئي وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها أكبر من تلك التي يحملها أي ضوء مرئي. وتجدر الملاحظة إلي أن كل ما قيل حول ازدواجية طبيعة الضوء (موجة-جسيم) يبقى صحيحا في ميدان الأشعة السينية[4].

تمتلك الأشعة السينية الخصائص التالية:

- قصر طول الموجة و " ضخامة " كمية الطاقة التي يحملها الفوتون السيني نسبيا.
- تسير في خطوط مستقيمة عند مرورها من مادة إلى مادة أخرى, وهذا يعني انه لا يمكن صناعة عدسات خاصة بالأشعة السينية[5].
- ليست مشحونة لذا لا تتأثر بالمجالات الكهربائية أو المغناطيسية [6].



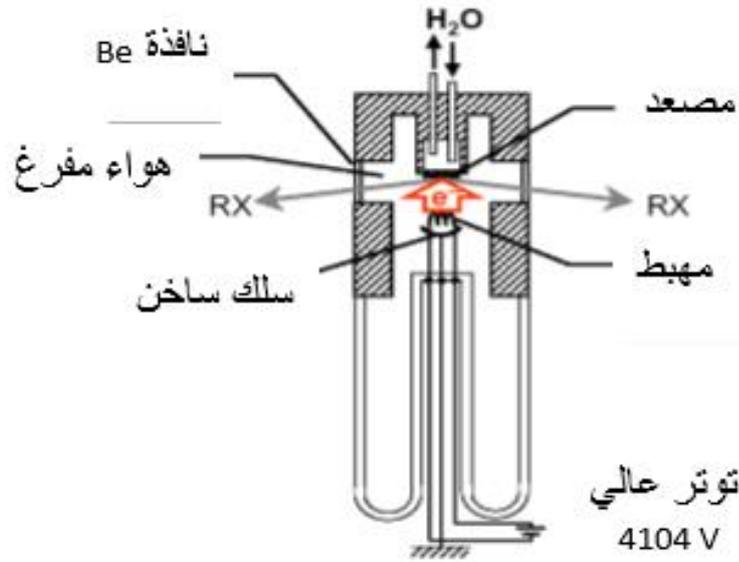
الشكل (1-2): طيف الموجات الكهرومغناطيسية[7].

الشكل(1-2) يوضح طيف المجال المغناطيسي. نلاحظ أن مجال الإشعاع X محصور بين طول الموجي  $10^0$  -  $10^4$  eV مما يدل على طاقتها العالية التي تساوي حوالي  $10^4$  eV.

### 2-3-2- توليد وخصائص الأشعة السينية:

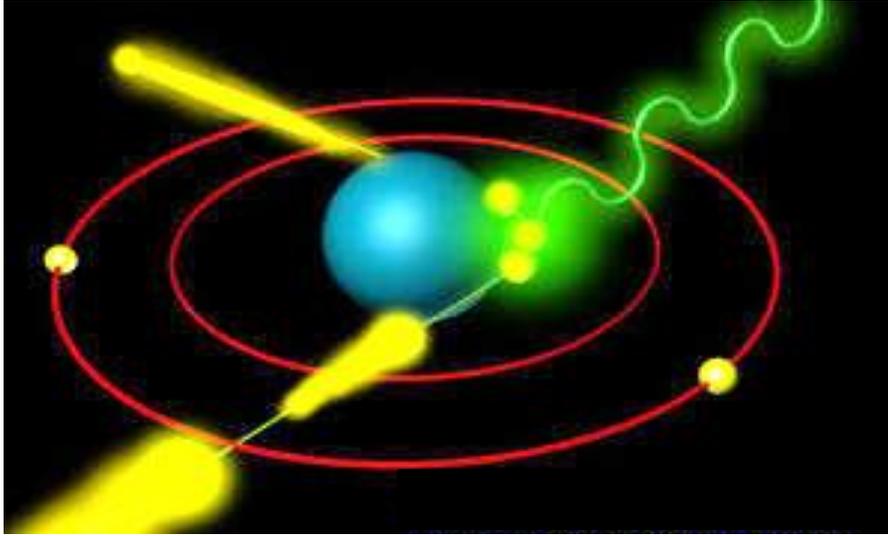
#### 2-3-2-1- مبدأ عمل جهاز الأشعة السينية:

يشكل الإلكتروود قلب جهاز إنتاج أشعة السينية والذي يتكون من كاثود و أنود داخل أنبوبة زجاجية مفرغة من الهواء كما هو موضح في الشكل (2-2). يتكون الكاثود من فتيلة تسخين مثل الموجودة في المصباح الكهربائي، عندما يمر التيار الكهربائي خلال الفتيلة ترتفع درجة حرارتها تدريجياً إلى أن تصل درجة الحرارة التي تمكن إلكترونات الفتيلة من الانبعاث من سطحها. الأنود عبارة عن قرص من التنجستين مشحون بشحنة موجبة تعمل على جذب الإلكترونات المحررة من الكاثود [5].



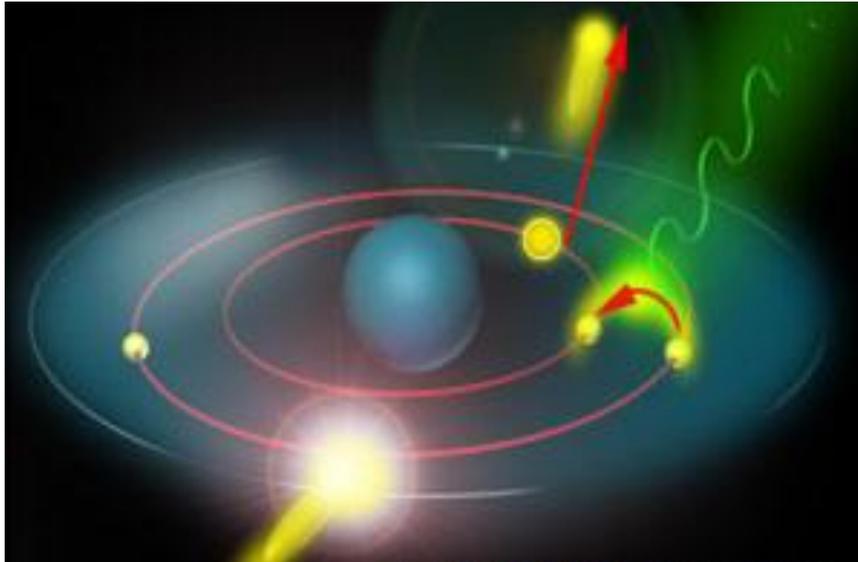
الشكل (2-2): رسم تخطيطي لأنبوبة حديثة لإنتاج الأشعة السينية [8].

يطبق فرق الجهد عالي بين الكاثود و الأنود يساعد على تعجيل الإلكترونات لتنتقل بقوة في اتجاه الأنود. عندما تصطدم الإلكترونات بذرّات مادة الأنود (التنجستين) فإن هذه الإلكترونات تعمل على الاصطدام بالإلكترونات ذرات التنجستين في المدارات الداخلية القريبة من نواة الذرة والتي تكون طاقتها كبيرة. يقوم إلكترون في مدار أعلى بسد الفراغ الذي حدث مما يحدث انطلاق لفوتون يحمل فرق الطاقة بين المستويين. ولأن الفرق في مستويي الطاقة كبير فإن الفوتون الناتج يكون فوتون أشعة أكس كما هو موضح في الشكل (3-2) [8].



الشكل (2-3): شكل يوضح اصطدام الإلكترونات الحرة بذرة التنجستين [9].

يمكن ان نحصل على فوتونات أشعة أكس بطريقة أخرى وهي بدون ان تصطدم الإلكترونات الحرة بالذرة، وذلك كما في الحالة التالية: عندما تقترب إلكترونات حرة معجلة بالقرب من نواة الأنود فإنها تنجذب لها بفعل قوة كولوم الكهربائية، لأن النواة موجبة الشحنة والإلكترونات سالبة فتتحرف الإلكترونات عن مسارها مما يؤدي إلى تغيير في طاقة حركتها وتنطلق فوتونات الأشعة السينية تحمل فرق الطاقة قبل الإنحراف بجوار النواة وبعده. يعرف هذه الطريقة بظاهرة الفرملة *breaking action* وبالألمانية تسمى بظاهرة بيرمشتراهلينج (*Bremsstrahlung*) هي الاسم العلمي لظاهرة إنتاج الأشعة السينية أي فرملة الإلكترونات عند مرورها بجوار انويه العناصر الثقيلة التي تشكل الأنود كما هو موضح في الشكل (2-4) [8].

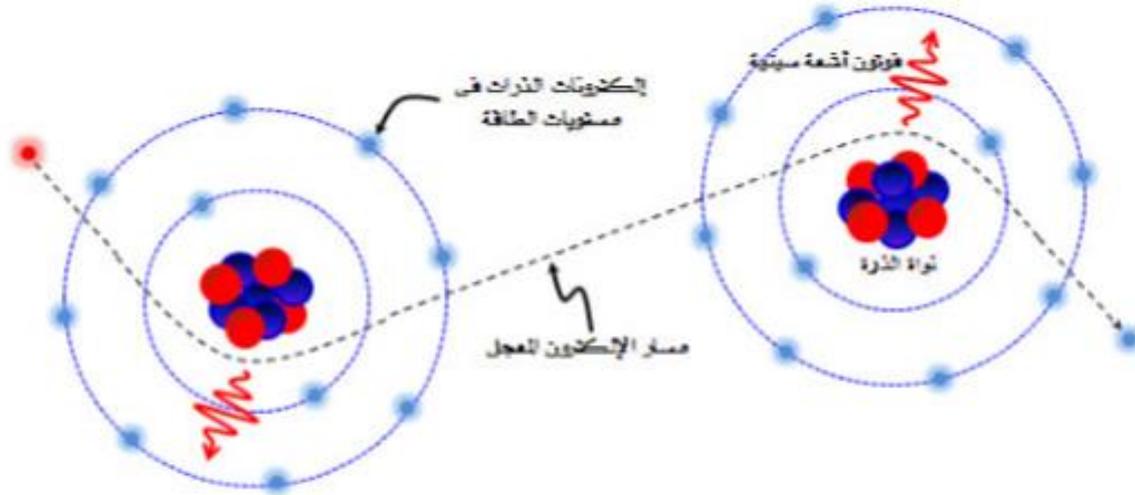


الشكل (2-4): شكل يوضح اصطدام الإلكترونات الحرة بذرة التنجستين [9].

### 2-2-3-2- خصائص طيف الأشعة السينية:

#### 2-2-3-2-1- الطيف المستمر:

تنتج الأشعة السينية المستمرة عندما يحدث تفاعل بين الإلكترونات المعجلة مع المجال الكهربائي حول انوية ذرات مادة الهدف. فينتج عنه انحراف مفاجئ لمسار الإلكترون، وفقد جزء من طاقته أو كل طاقته بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية 'الفرملة' كما هو موضح في الشكل (2-5). والطاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ على شكل موجات كهرومغناطيسية طبقاً لنظرية ماكسويل العامة لإشعاع الكهرومغناطيسية. وقد يتناقص تسارع الإلكترون الواحد أكثر من مرة على طول مساره في مادة الهدف. وكل تفاعل من هذا النوع قد ينتج عنه فقدان جزء من طاقة الإلكترون أوكليها، ومن ثم فإن الفوتونات الناتجة قد تمتلك أي مقدار من الطاقة حتى قيمة عظمى تساوي الطاقة الأصلية للإلكترون المعجل، أي أن طاقة الأشعة السينية الناتجة تكون متصلة ومحصورة في مدى معين. ولذلك سميت "بالأشعة السينية المستمرة". ويعتمد اتجاه انبعاث الفوتون على طاقة الإلكترون أيضاً. وكلما زادت طاقة الإلكترون يصبح اتجاه انبعاث الفوتون أقرب إلى اتجاه الإلكترون المعجل قبل التأثر بالمجال الكهربائي لبروتونات النواة. لذلك عندما تبلغ طاقة الإلكترون ملايين عدة من الإلكترون فولت، كما يحدث في مجالات الجسيمات، تقصف الإلكترونات المعجلة مادة الهدف من جانب واحد، فتنبعث الأشعة السينية على الجانب الآخر. أما أنابيب الأشعة السينية منخفضة الجهد الكهربائي نسبياً، فتنتقل الأشعة السينية الناتجة في جانب الهدف نفسه، وتكون عادة عمودية على اتجاه شعاع الإلكترونات المعجلة القادمة من الكاثود [9].



الشكل (2-5): توضيح مصدر الطيف المستمر [10].

ويمكننا تخلص هذا الموقف بالمعادلات التالية:

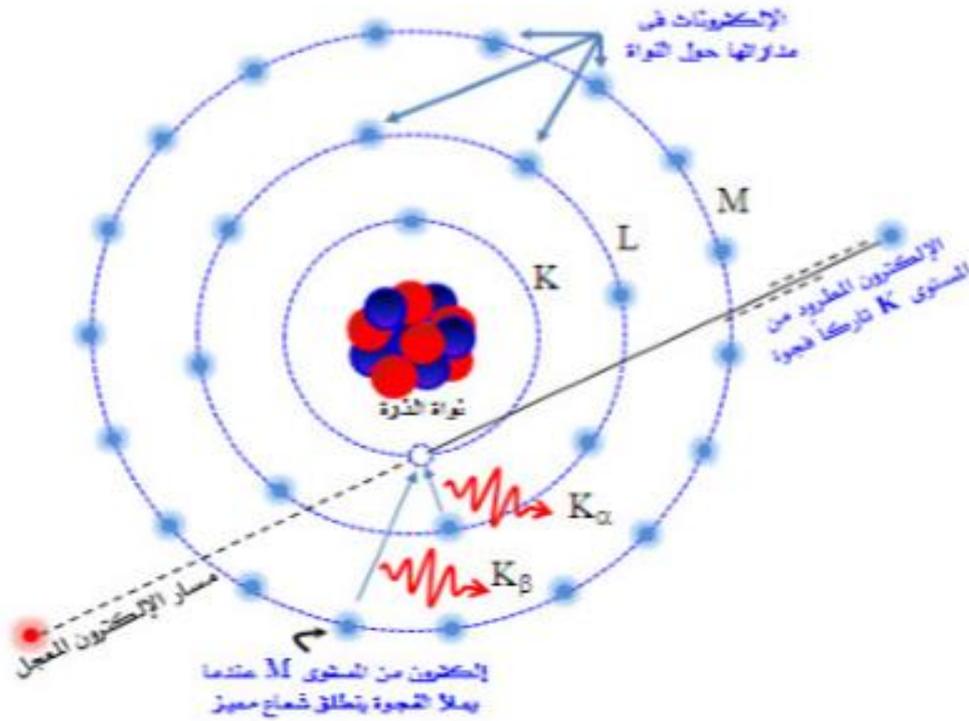
$$W = e v = h V_{\max} = h c / \lambda_{\min} \quad (1-2)$$

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

حيث أن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري لمادة المصعد، لذا يستخدم عادة مصعد من العنصر ذي عد ذري كبير ويطبق عليه جهد كهربائي مرتفع [3].

2-2-2-3-2- الطيف المميز:

لا تعاني كل الإلكترونات المعجلة التي تقصف مادة الهدف من تناقص تسارع الحركة نتيجة لاقترابها من انوية الذرات، ولكن جزءاً من هذه الإلكترونات في المدارات القريبة من النواة. ويترتب على هذا الاصطدام إخراج بعض الإلكترونات عن مداراتها إلى خارج الذرة، ومن ثم تتأين الذرات. في حين تنقص طاقة كل إلكترون من الإلكترونات الأصلية المعجلة بمقدار ما فقده في التصادم وهو يساوي ما اكتسبه الإلكترون المُخْرَج من الطاقة. وجزء من هذه الطاقة ينفقه الإلكترون المُخْرَج في التغلب على ارتباطه بنواة الذرة. ويتحرك بالجزء المتبقي من الطاقة بعيداً عن الذرة، تاركاً فجوة في المدار الذي كان يشغله. وبمجرد تكوين فجوة في المدار، يتهاوى أحد الإلكترونات من المدارات الخارجية البعيدة عن النواة، ليملاً المكان الشاغر انظر الشكل (2-6). ويفقد الإلكترون المتهاوي أثناء انتقاله جزءاً من طاقته ليناسب ما يملكه من طاقة الموضع الجديد، في حين أن الطاقة التي فقدها تنتشر في شكل إشعاع كهرومغناطيسي. وتختلف طاقته من عنصر لآخر، لذلك تدعى الأشعة المميزة، أي مميزة لذرات المكونة منها مادة الهدف كما هو موضح في الجدول (2-1)، والمدارات التي انتقلت الإلكترونات بينها. وعندما تكون مادة الهدف ذات عدد ذري كبير. وتتم الانتقالات بين المدارات الداخلية، فإن الأشعة المميزة تمتلك طاقة في نطاق الأشعة السينية من الطيف الكهرومغناطيسي، ولذلك تسمى الأشعة السينية المميزة [9].



الشكل (2-6): الانتقال الإلكتروني في مادة المصدر لإنتاج الأشعة السينية [10].

الجدول (1-2): جدول يوضح تغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغيير نوع الهدف المستخدم في أنبوبة كوليدج [11].

K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	العناصر
0.49707	0.56084	0.56380	0.55941	Ag
0.63229	0.71073	0.71359	0.70930	Mo
1.39222	1.54184	1.54439	1.54056	Cu
1.540014	1.65919	1.66175	1.65791	Ni
1.62079	1.79026	1.79285	1.78897	Co
1.75661	1.93998	1.93998	1.93604	Fe
2.08487	2.29100	2.29361	2028970	Cr

#### 2-4- انعراج الأشعة السينية من البلورات:

عندما نذهب إلى متجر كبير، كل سلعة لها رمز خطي أحادي البعد من تتابع خطوط مطبوعة عليها للتمييز. أنها الطريقة التي يتعرف من خلالها الماسح الليزري عند صندوق الخروج على المستويات. وهذا الأمر ينطبق أيضا على علم المواد حيث الرمز الخطي هو انعراج الأشعة السينية على مسحوق حيث تسجل شدة الأشعة المنعرجة من عينة بدلالة زاوية الانعراج [12].

#### 2-4-1- مفهوم الانعراج:

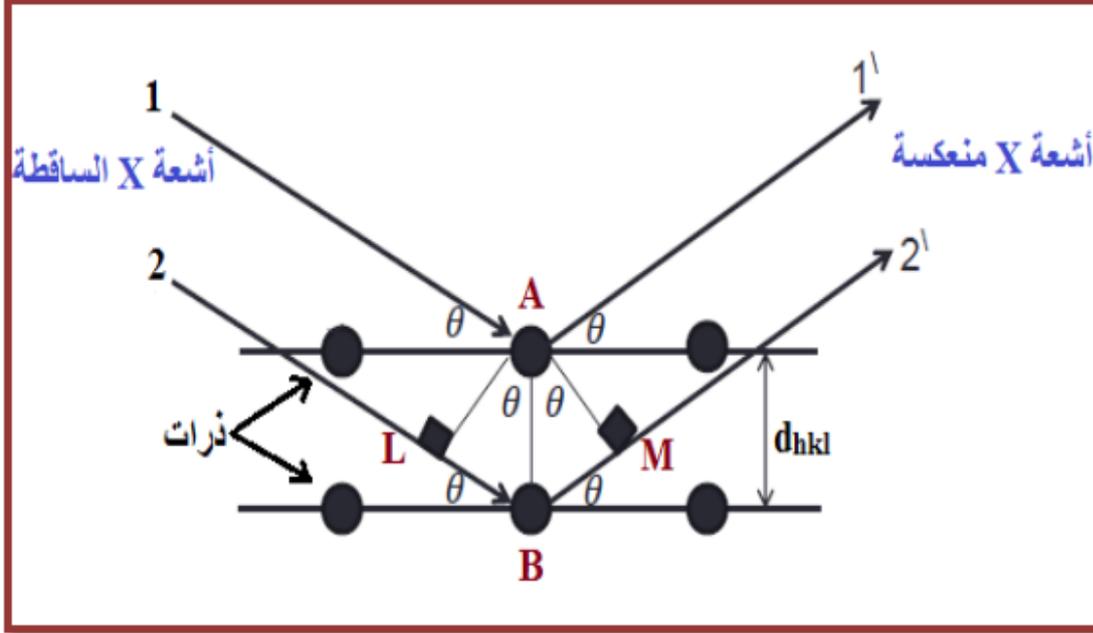
الانعراج أو الحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، أبسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج وهي عبارة عن زجاج أملس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات مقدارها  $d$  وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع الشرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي اضعاف مرات من الطول الموجي فإن التداخل يكون بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام يعطي نقطة مظلمة [6].

#### 2-4-2- قانون براغ:

تمكن براغ من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه انعراج الأشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها. وفي هذا النموذج افترض براغ أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية [8]. ويبين الشكل (2-7) الطريقة التي استنتج بها براغ

قانونه. إذا كانت الزيادة في طول المسار لكل مستوي من الذرات يساوي بالضبط عددا صحيحا من أطوال الموجات فإن كل الموجات المنعكسة تصبح في نفس الطور على طول الواجهة 1' 2'. من الواضح أن الزيادة في طول المسار للشريحة رقم (2) هو LBM وهذا يجب أن يساوي عدد صحيح من أطوال الموجات فإذا كان n هو عدد صحيح فإن :

$$\bullet \quad n \lambda = LBM \quad (3-2)$$



الشكل (7-2): رسم يوضح كيفية استنتاج قانون براغ [6].

حيث أن المسار 2B2' هو شعاع منعكس وان الشعاع الساقط والمنعكس كليهما يماثل ويساوي الآخر كذلك فالزيادة من المسار يمكن أن تنقسم إلى نصفين :

$$\bullet \quad \frac{n\lambda}{2} = LB \quad (4-2)$$

وواضح من الشكل (7-2) إن الطول LB يرتبط بالمسافة البينية  $d_{hkl}$  وزاوية الميل  $\theta$  بالعلاقة التالية:

$$\bullet \quad \sin \theta = \frac{LB}{d} \quad (5-2)$$

وبالتعويض عن قيمة LB العلاقة (4-2) في (5-2) نحصل على العلاقة الهامة التالية :

$$\bullet \quad \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (6-2)$$

وهذا ما يسمى بقانون براغ ويكتب :

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

حيث :

$\theta$  : هي زاوية سقوط الأشعة.

$\lambda$  : هو الطول الموجي للأشعة .

$n$  : هو عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس و  $d_{hkl}$  هي المسافة السينية لمجموعة المستويات  $[3](hkl)$ .

تجدر الإشارة إلى أن معادلة براغ ثم استنتاجها على أساس الترتيب الدوري للتركيب البلوري دون الاعتبار لنوع الذرات أو ترتيبها في المستويات العاكسة , وهما العاملان المؤثران فقط في شدة الانعكاسات المناظرة لقيم  $n$  المختلفة.

إما النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة  $\lambda \leq 2d$  شرطا أساسيا لحدوث انعكاسات براغ, وهذا يوضح سبب في عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري . ويفيد تطبيق معادلة براغ في إيجاد أبعاد خلية الوحدة للشبكة البلورية [7] .

## 2-5- الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية :

توجد طرق عديدة لتسجيل شكل الانعراج والتي تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [8] .

### 2-5-1- الانعراج من البلورات الأحادية :

حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو الطريقة العلمية الرئيسية لتعيين التركيب البلوري والجزئي وهي تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الحيود بواسطة أفلام فوتوغرافية بها عدادات لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات [1][3] .

### 2-5-1-1- طريقة فون لاوي :

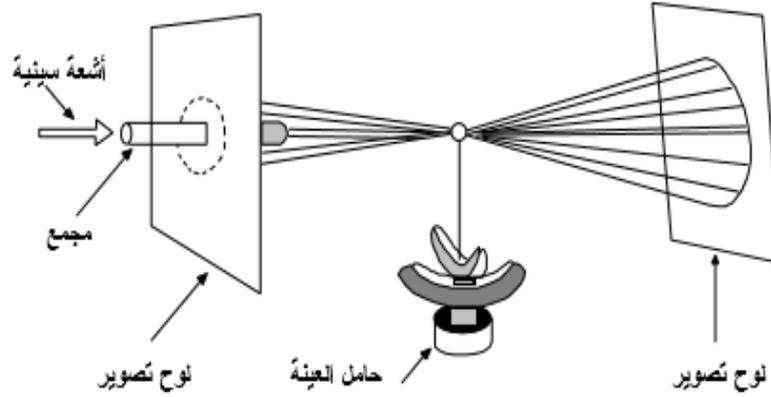
تستخدم في هذه الطريقة بلورات أحادية وتكون الأشعة المستخدمة هي الأشعة ذات الطيف المستمر واتجاهها بالنسبة للبلورة اتجاه ثابت, وكذلك تكون البلورة ثابتة في مكانها وإذا افترضنا أن الأشعة المستخدمة يختلف الطول الموجي لها بين  $\lambda_1$  كنهاية صغرى و  $\lambda_2$  كنهاية عظمى [2] .

يوضح الشكل (2-8) تركيب آلة تصوير لاوي, وتبقى فكرة عمل هذه الطريقة على سقوط حزمة من الأشعة السينية البيضاء (متعددة الطول الموجي على مجموعة من الثقوب - المجمع) تقع على خط مستقيم فتخرج منها على هيئة حزمة ضيقة, كما تنعكس هذه الحزمة على بلورة أحادية قد تزيد أبعادها على ميليمتر واحد. وتوجد طريقتان لتصوير الانعراج بهذه الطريقة تعتمد على وضع المصدر بالنسبة للبلورة وفي كلتا الطريقتين يكون الفيلم مستويا ويوضع عموديا على الشعاع الساقط وهما كالتالي :

- في طريقة النافذ يوضع الفيلم خلف البلورة حتى يمكن تسجيل الأشعة المنعكسة في الاتجاه الأمامي, وتسمى هذه الطريقة بالطريقة النافذ لأن الأشعة تنفذ نسبيا خلال البلورة.

- أما في طريقة الانعكاس الخلفي فيوضع الفيلم بين البلورة ومصدر الأشعة حيث يمر الشعاع الساقط خلال ثقب في الفيلم حيث تسجل الانعكاسات التي تحدث في الاتجاه الخلفي.

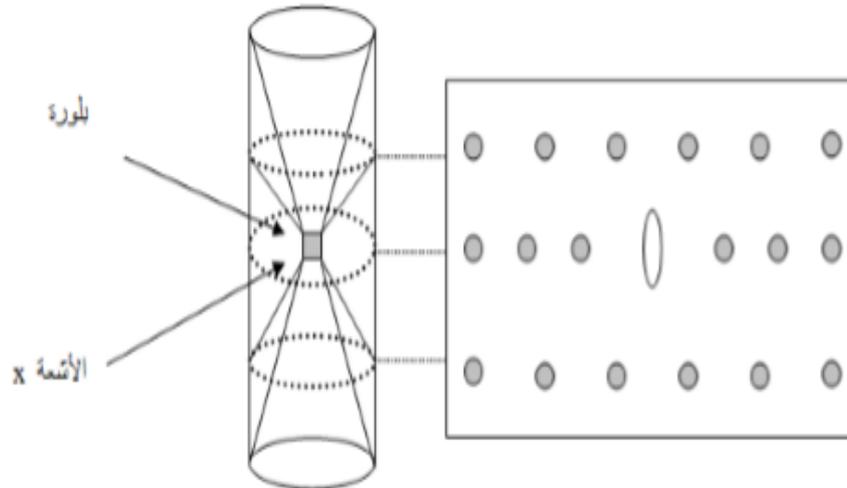
وتتكون عندئذ الصورة الناتجة عن الانعراج على هيئة مجموعة نقط. وبما أن المستويات العارضة بالبلورة تنتقي الطول الموجي الذي يحقق قانون براغ فان صورة لاي توضح تماثل البلورة بالنسبة للأشعة الساقطة عليها [13][3].



الشكل (2-8): الترتيب التجريبي لحيود الأشعة السينية طبقاً لطريقة لاي [7].

### 2-1-5-2- طريقة البلورة الدوارة:

تسقط في طريقة البلورة الدوارة أشعة سينية أحادية الطول الموجي على بلورة أحادية تدور حول محور ثابت. وبذلك نحصل على مدى متصل من زوايا السقوط  $\theta$  على المستويات البلورية المختلفة في مسافات البينية، وتتاح الفرصة لتحقيق قانون براغ. يوضح الشكل (2-9) رسماً مبسطاً لهذه الطريقة، حيث يأخذ فيلم التصوير شكلاً أسطوانياً محوره يوازي محور الدوران الذي تثبت عليه البلورة. وتظهر انعكاسات براغ على الفيلم الحساس في طبقات أفقية [4].

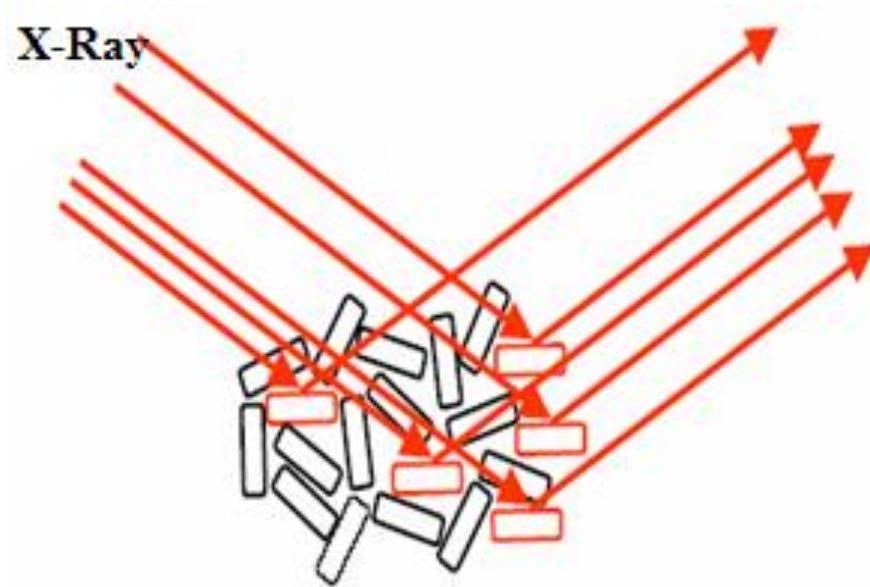


الشكل (2-9): رسم تخطيطي لطريقة البلورة الدوارة [14].

### 2-5-1-3- الانعراج من المساحيق :

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية ولو كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق, ويكون المسحوق عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكون حبيبات المسحوق, ولتصوير حيود هذه المواد تطحن المادة حتى تصير حجم الحبيبات اقل ما يمكن ونكون منها عينة بخلطها بمادة لاصقة وتوضع في مركز كاميرا أو جهاز حيود الاشعة السينية من المساحيق. عند سقوط شعاع من الاشعة السينية أحادية اللون (طول الموجة) على العينة تكون بعض الحبيبات (البلورات الصغيرة) في وضع بحيث أن زاوية سقوط الاشعة على بعض مستوياتها يحقق قانون براغ كما هو مبين في الشكل (2-10), ويمكن لحبيبات أخرى يكون وضعها بحيث أن مستويات أخرى يمكن أن تكون في وضع انعكاس والنتيجة أن كل مجموعة من المستويات الشبكية تكون في وضع يسمح لها بالانعكاس [6].

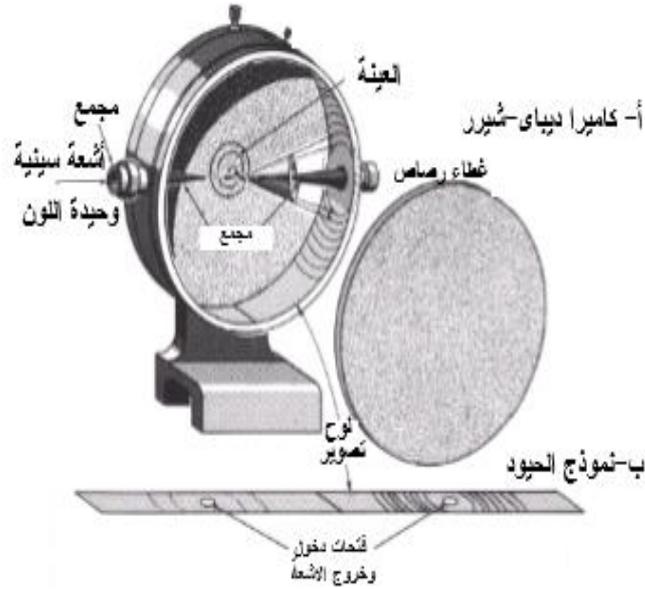
بالنسبة لهذا النوع من الانعراج يمكن اعتباره الأسلوب الأكثر شيوعا عندما يتم طحن المواد إلي مسحوق ناعم (الحبيبات من رتبة  $0.01\text{mm}$ ) وهو أمر ممكن تقريبا [15].



الشكل (2-10): رسم يوضح انعراج الاشعة السينية من المساحيق [16].

### 2-5-1-3-1- طريقة ديبيي شرر:

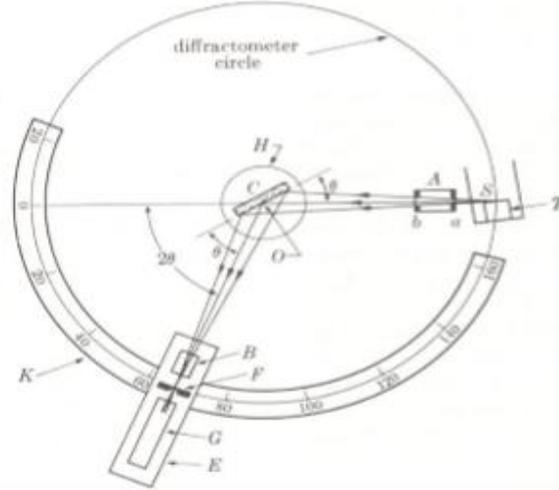
تعتمد طريقة ديبيي شرر الشكل (2-11) على وضع مسحوق في طريق حزمة أشعة أحادية الطول الموجي. وبما أن المسحوق يحتوي على بلورات صغيرة اتجاهاتها موزعة عشوائيا, فإن كل مستويات الانعراج متاحة لكي يحدث الانعراج ويكون لكل مجموعة من المستويات مخاريط من الاشعة المنعرجة والتي تسجل في فيلم على شكل مجموعة من الدوائر. وبتحليل أنصاف أقطار هذه الدوائر والزوايا  $\theta$  يكون من الممكن تحديد معاملات ميلر (hkl) لأي انعكاس محدد ويساعد هذا في حساب المسافات الذرية الفاصلة وذلك بمعرفة موجة الاشعة المستخدمة [2][8].



الشكل (2-11): الترتيب المعملّي لطريقة المسحوق ومخطط يوضح الكاميرا ونموذج الحيود [8].

### 2-3-1-5-2- جهاز الانعراج الآلي:

يعمل هذا الجهاز وفق مبدأ طريقة ديباي شرر لكن باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة لفيلم، لا بد أن تكون الأشعة الساقطة وحيدة الطول الموجي والعداد يوضع على محيط دائرة توضع في مركزها العينه. في الجهاز تكون العينه  $c$  على شكل شريحة مستوية معلقة على منضدة  $H$  يمكنها أن تدور حول محور  $O$  عمودي على مستوي الرسم الشكل (2-12) تخرج الأشعة من المصدر فتنباعد ثم تنعكس من العينه لتكون أشعة منعكسة متقاربة حتى تلتقي في بؤرة عند الفتحة  $F$  ثم تدخل العداد  $G$  أما  $A$ ,  $B$  فهي فتحات خاصة لتحديد الأشعة الساقطة والمنعكسة وجعلها متوازية، والفتحات التي تستقبل الأشعة والعداد تكون مركبة على الحامل  $E$  الذي يمكنه الدوران حول المحور  $O$  والذي يكون وضعه الزاوي  $2\theta$  يمكن قراءته على المقياس المدرج  $K$  والحوامل  $H, E$  تكون متقاربة ميكانيكا بحيث يكون دوران العداد خلال زاوية  $\theta$ . هذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينه المستوية والانعكاس منها متساويتان دائما ومتساويتان لنصف الزاوية الكلية للانعراج، وهو النظام الضروري للاحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة [17][18].



الشكل (2-12): التجهيز التجريبي لجهاز الانعراج الآلي [16][19].

## 6-2- خلاصة الفصل:

تم التطرق في هذا الفصل إلى انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها الأحادية البلورة والمسحوق. تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه سابقاً وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها و أخيراً انعراجها على البلورات معقبن فيه بشكل غير مستفيض.

7-2- مراجع الفصل الثاني:

- [1] سماحي إيمان, تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من  $TiO_2$  المرسبة على مساند من الزجاج, مذكرة ماستر, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, (2014).
- [2] س. حريز بالقاسم, "تحديد البنية البلورية للمركب  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$  باستعمال انعراج الأشعة السينية", مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2013).
- [3] ع. نعيمة, م. سليمان, "علم البلورات والأشعة السينية", دار الفكر العربي, مصر, (2005).
- [4] أ.د. محمود نصر الدين, الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها, الهيئة العربية للطاقة الذرية, (2008) تونس.
- [5] M. S. MAHBOUB, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie raman des composés  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$  ( $\delta = 0, 0.5$ )", Thèse doctorat, Université mentouri, Constantine, Algérie, (2012).
- [6] س. برحومة - ن. حومدي, دراسة البنية البلورية للمركب  $Ca_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.5}$ , مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2017).
- [7] أ.د. يسري مصطفى, فيزياء الحالة الصلبة, الجزء الأول, منشورات دار الأكاديمية للطباعة و التأليف والترجمة و النشر, (2007) ليبيا.
- [8] مسعودة نصيرة, استعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب  $CaFeO_{2.5}$ , مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2012).
- [9] د. صالح محمد متولي, مقدمة في الفيزياء الحديثة, دار الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية, الرياض, المملكة العربية السعودية, (2015).
- [10] فخري إسماعيل, مقدمة في الفيزياء الحديثة, الدار العربية, (2000).
- [11] س. بضياف, "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية", مذكرة ماستر, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, الجزائر, (2012).
- [12] خ. لويس بورخيس, كتاب الرمل, دار أزمنة, عمان, (1997).
- [13] أ.د. محمد أمين سليمان- أ.د. أحمد فؤاد باشا- أ.د. شريف أحمد خيري, فيزياء الجوامد, دار الفكر العربي, الطبعة الأولى, (2010) مصر.
- [14] I. BOUDRAA, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V ", Mémoire de magister, université mentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [15] أ. حرابي, "دراسة الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي للهيدروكسيأباتيت الطبيعي  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ " مذكرة ماجستير, جامعة منتوري, قسنطينة, الجزائر, (2009).
- [16] س. تامة, "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب  $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ ", مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2013).
- [17] Salma TEDJANI, Calculation of the oxygen rate in the  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$  compounds, Master, University El-oued, Algeria, (2016).
- [18] ك. باكراة, "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب  $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{2.5}$ ", مذكرة ماستر, جامعة الوادي, الجزائر, (2015).

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

الجزء العظمي

# الفصل الثالث

تحضير وتحديد البنية

البلورية للعينة



## 3-1- مقدمة

شهدت السنوات الأخيرة تقدماً ملحوظاً في ميدان علم البلورات، يظهر هذا من خلال الجهود الكبيرة من طرف العلماء لمعرفة التركيب البلوري للمواد، دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لها و هذا بغية التحسين و التوسيع في مجالات تطبيقاتها العملية، فمن بين الطرق والتقنيات التجريبية التي تسمح بتحديد البنيات البلورية لمختلف المركبات نذكر تقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق التي سيتم العمل بها في هذه المذكرة. إن الحصول على بلورة وحيدة بطرق التحضير المعروفة حالياً يكون أمراً صعباً و مكلف نسبياً، لكن بظهور أجهزة الانعراج الآلية و برامج محاكاة تعتمد على المقارنة بين النتائج التجريبية و تلك المتحصل عليها من حسابات نظرية، نذكر من بين هذه البرامج [1] Fullprof، [2] MAUD، [3] Rex Powder Diffraction، هذا الأخير الذي نعتمده في هذه الدراسة.

الهدف من هذه الدراسة هو ( تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>) حيث تم تحضير العينة على شكل مسحوق بطريقتين وهما: طريقة المحلول الصلب، طريقة محلول - هلام بالأوكاسيد، ثم دراسته بواسطة انعراج الأشعة السينية و رسم البنية الموافقة للمركب المدروس.

## 3-2- الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينة:

## 3-2-1- طريقة المحلول الصلب (Solition Solide):

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الأوكاسيد أو الكربونات كمواد أولية في التحضير، تتميز هذه الطريقة بكونها تمكننا من الحصول على مركبات متبلورة عالية النقاوة للمركب المحضر نظراً للانطلاق من مركبات أولية لا تحوي شوائب، كما أن البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبياً بالمقارنة مع البلورات الناتجة بطرق أخرى كطريقة Sol-Gel.

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

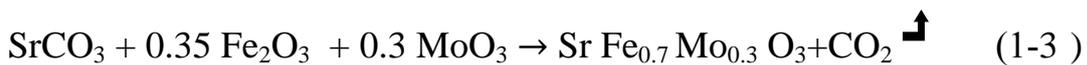
تعد هذه الطريقة إحدى الطرق المنبثقة عن تقنيات "الكيمياء الرطبة" التي تستخدم المحاليل خلال التحضير، وتعتمد هذه الطريقة على إذابة مساحيق المواد الأولية في الماء أو محلول كيميائي آخر، نتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة مساحيق المركبات المستعملة يتشكل ما يعرف بإسم "Sol" وهو أشبه بمائع تعلق به رواسب لحبيبات فائقة النعومة، يوضع المحلول المتشكل على درجة حرارة معينة حتى تبخر المذيب لتكوين الهلام "Gel" ثم يجفف لنتحصل على مسحوق متجانس للعينة المدروسة.

## 3-3- تحضير العينات:

تم القيام بتحضير عينة المركب  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> باستعمال طريقتين:

## 3-3-1- طريقة المحلول الصلب (Solition Solide):

تم استخدام الأوكاسيد (99%) MoO<sub>3</sub>، (99%) FeO<sub>3</sub>، (98%) SrCO<sub>3</sub> كمواد أولية في تحضير المركب، ثم تم إجراء عملية المزج بالسحق في الهاون لتحقيق التجانس العالي للأوكاسيد السابقة وفق المعادلة الكيميائية التالية:



بعد ذلك تمت معالجة العينة في فرن خاص درجة حرارته تصل حتى  $3000^{\circ}C$  عند درجات حرارية في المجال  $[800-1200^{\circ}C]$ , تمت كلسنة المسحوق عند درجة حرارة  $1000^{\circ}C$  لمدة ليلة كاملة. الشكل التالي يوضح خطوات تحضير المركب.



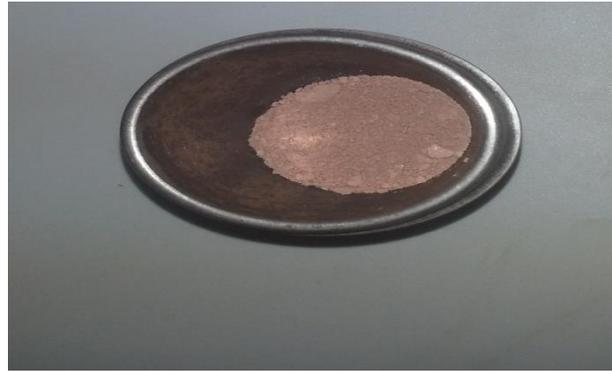
2- طحن الأكاسيد في الهاون.



1- وزن الاكاسيد.



4- وضع العينة في الفرن.



3- إناء مقاوم لدرجات الحرارة العالية.



5- الشكل النهائي للعينة.

الشكل (1-3) : خطوات تحضير العينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  بالطريقة الصلبة  
تمت معالجة العينة عند درجة حرارة  $800^{\circ}C$  ثلاث مرات.

تمت معالجة العينة عند درجة حرارة  $800^{\circ}C$  ثلاث مرات.

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

تم استخدام الأكاسيد (99%)  $\text{MoO}_3$ , (99%)  $\text{FeO}_3$ , (98%)  $\text{SrCO}_3$  كموااد أولية في تحضير المركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , ذوبت هذه الأكاسيد في محلول  $\text{HNO}_3$  حتى الانحلال التام. بعد تجانس المحلول نظيف محلول الإيثيلين  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  و أسيد سيتريك  $\text{HOC}(\text{COOH})_2$  و  $\text{H}_2\text{O}(\text{COOH})_2$  و يترك المزيج حتى يصبح على شكل هلام.

بعد الحصول على الهلام يتم تجفيف العينة حتى تصبح على شكل مسحوق. ثم معالجة العينة المتحصل عليها تحت درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  عند أزمنة مختلفة. الشكل التالي يوضح خطوات تحضير المركب.



2- إضافة إيثيلين غليكول و أسيد سيتريك.

1- إذابة الأكاسيد في  $\text{HNO}_3$  حتى التجانس.

4- وضع العينة في الفرن للتجفيف.

3- العينة بعد ما أصبحت هلام.



5- وضع العينة في الفرن للمعالجات الحرارية. الشكل (3-2): خطوات تحضير العينة  $\delta\text{-SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  بطريقة محلول - هلام.  
6- الشكل النهائي للعينة.

### 4-3- النتائج و مناقشتها:

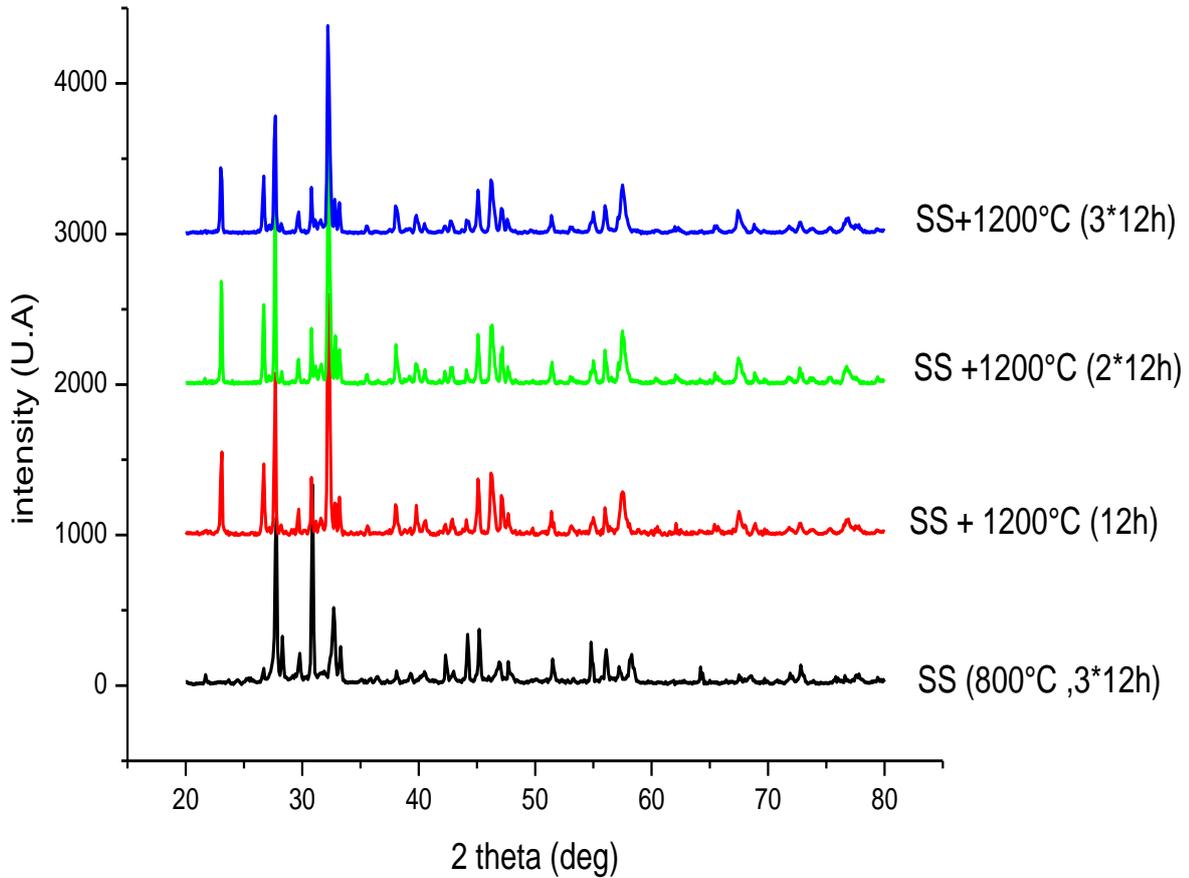
#### 3-4-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي:

تعد تقنية انعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر شيوعاً و الأكثر استعمالاً لتحديد بنية المركبات غير العضوية. و من أجل الحصول على مخطط الانعراج للمركب  $\delta\text{-SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  توضع كمية من هذا الأخير على شكل مسحوق محضر بطريقتين (طريقة المحلول الصلب, طريقة محلول-هلام) في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD, ذو تركيبة  $(\theta-2\theta)$  كما يوضحه الشكل (3-3), حيث يتم إسقاط أشعة سينية خاصة بالنحاس  $\text{CuK}\alpha$  أحادية الطول الموجي (أحادي اللون) على المسحوق لتنعرج من خلاله, يتم الحصول على مخطط يسجل قيم الزوايا  $2\theta$  في المجال  $(20-80^\circ)$  بدلالة شدة انعراج الأشعة السينية. يكون جهاز الانعراج متصل بجهاز حاسوب ليسجل النتائج و يخزنها آلياً في درجة حرارة الغرفة، والذي بدوره يكون مقرون بنظام يسمح بعرض النتائج تلقائياً. لتتم معالجتها باستخدام (البطاقات المرجعية "A.S.T.M", برنامج Rex-Powder diffraction).

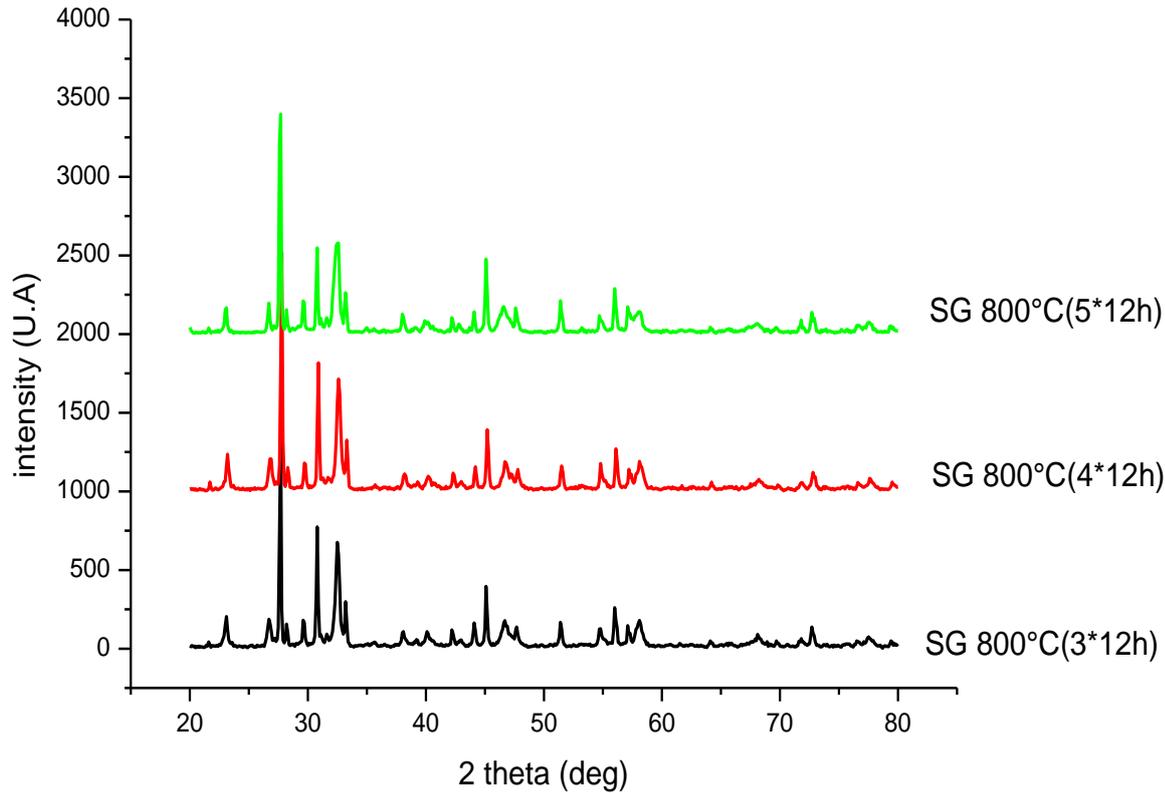
المنحنيات المتحصل عليها بعد عملية الانعراج للعينات من المركب المدروس موضحة في الشكلين (4-3) و (5-3).



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



الشكل (4-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  محضرة بطريقة المحلول الصلب عند عدة معالجات حرارية.



الشكل (3-5): طيف الأشعة السينية لعينة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  المحضرة بطريقة محلول-هلام عند عدة معالجات حرارية.

### 2-4-3-2 معالجة البيانات:

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

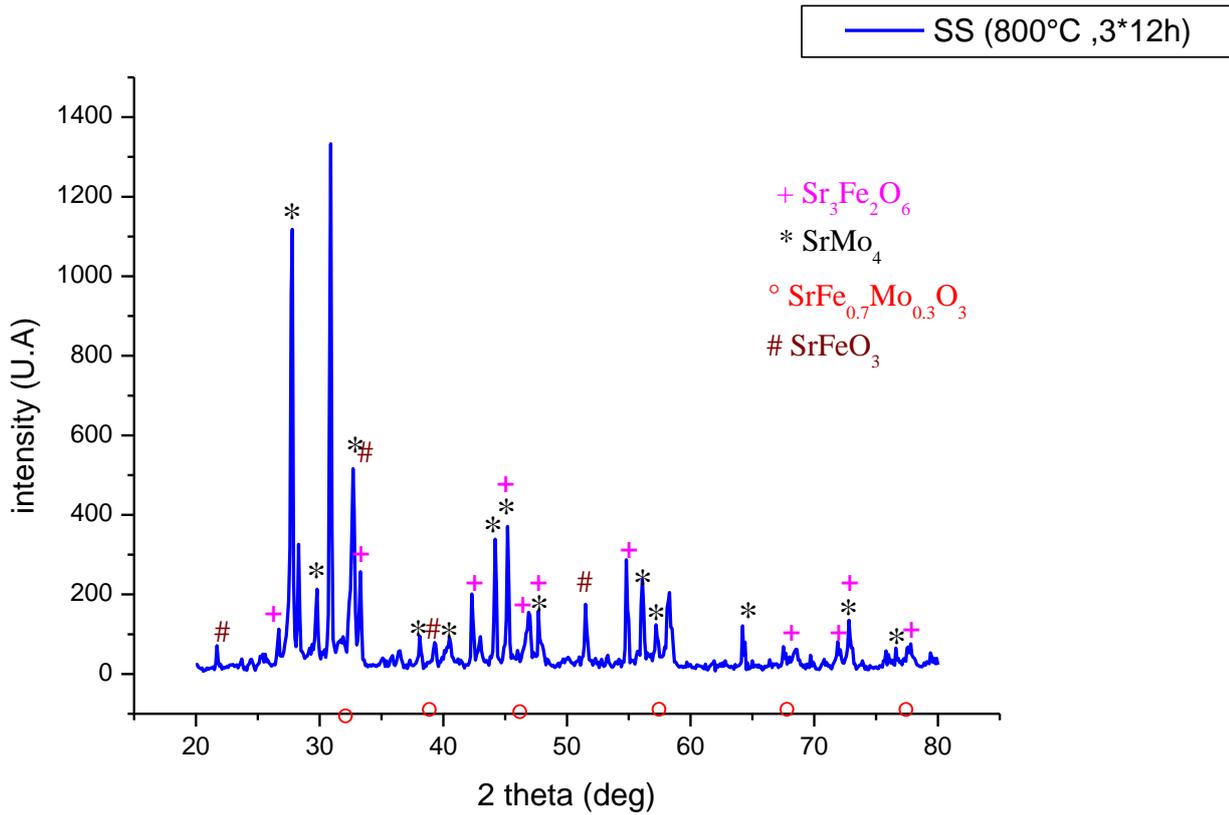
في هذه المعالجة تم استعمال المركبات المرجعية للأطوار التالية:

الجدول (3-1): معلومات خاصة بالمركبات المرجعية.

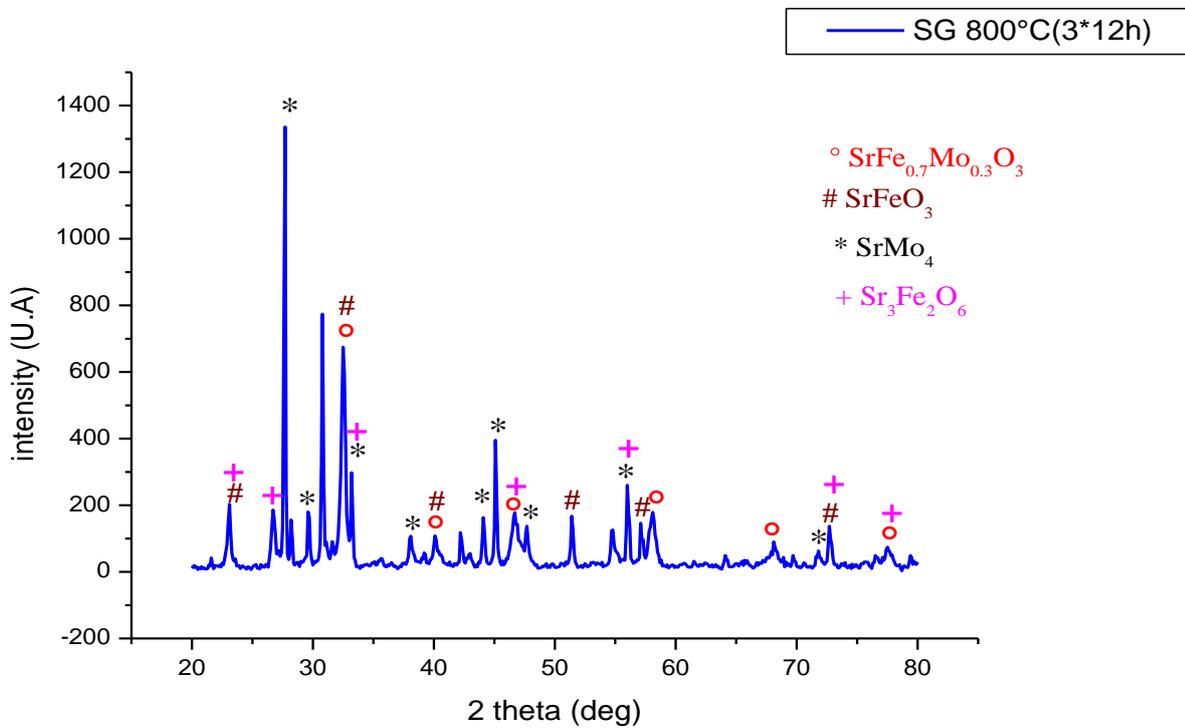
اسم المركب	رقم البطاقة	نوع البنية البلورية	الزمرة الفضائية	أبعادها البلورية
$Sr_2Fe_{1.4}Mo_{0.6}O_6$	data_1531828[4]	مكعبة	Fm $\bar{3}$ m	$a=7.8776 \text{ \AA}$
$SrMoO_4$	08-0482 (أنظر الملحق C)	رباعية (tetragonal)	I4 $_1/a$	$a=b=5.394 \text{ \AA}$ $c=12.020 \text{ \AA}$
$Sr_3Fe_2O_6$	82-0426 (أنظر الملحق C)	رباعية (tetragonal)	I4/mmm	$a=b=3.894 \text{ \AA}$ $c=20.039 \text{ \AA}$
$SrFeO_3$	34-0638 (أنظر الملحق C)	مكعبة	Pm $\bar{3}$ m	$a=3.86 \text{ \AA}$

-  $Sr_2Fe_{1.4}Mo_{0.6}O_6$  : تم استخدامها بدل بطاقة  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_3$  لعدم توفر هذه الأخيرة.

بعد مقارنة المنحنى التجريبي بالبطاقة المرجعية للمركبات الأربعة السابق ذكرها في الجدول (3-1) تم الحصول على المنحنيات التالية :



الشكل (6-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة (3 معالجات).

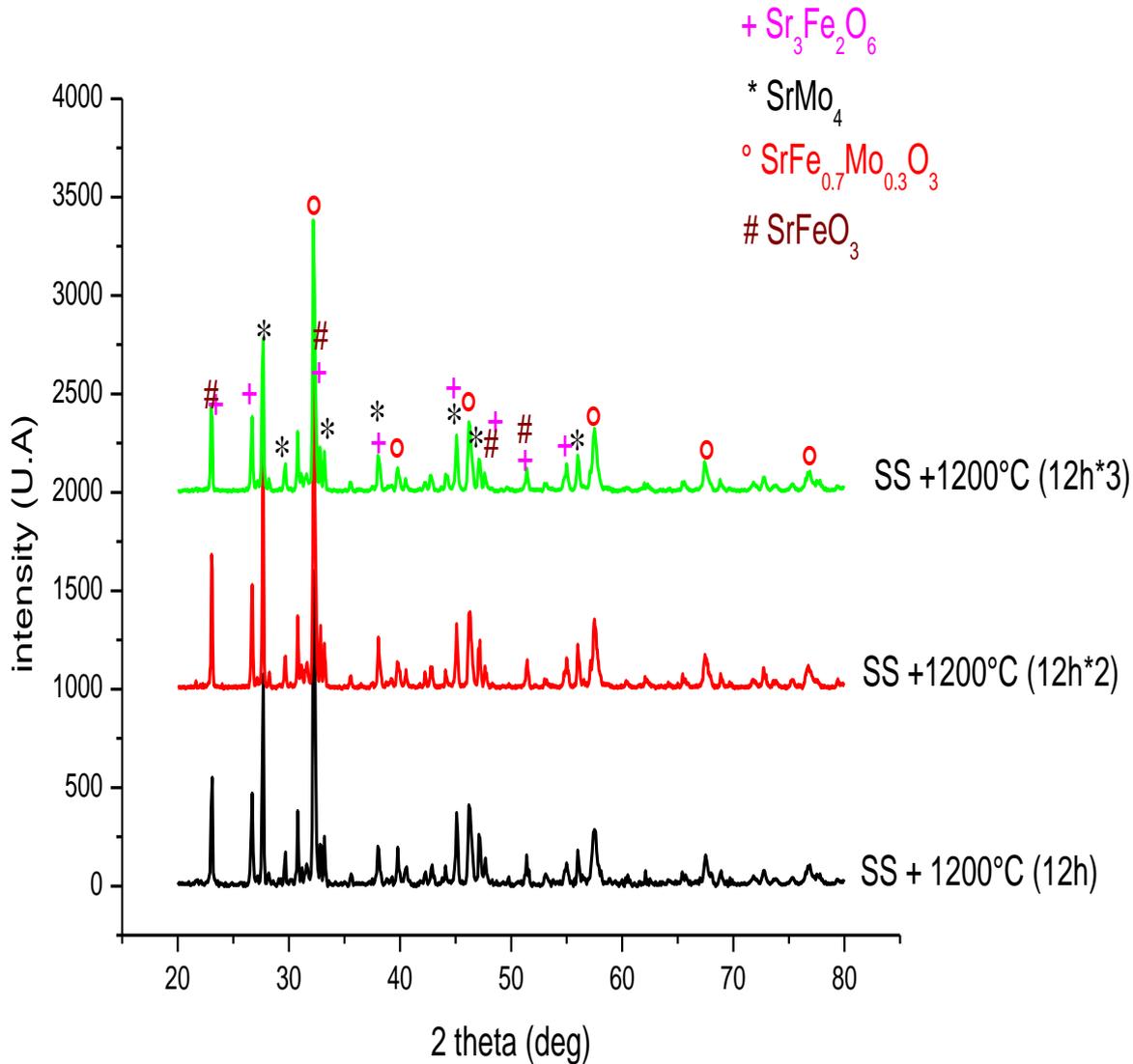


الشكل (7-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة (3 معالجات).

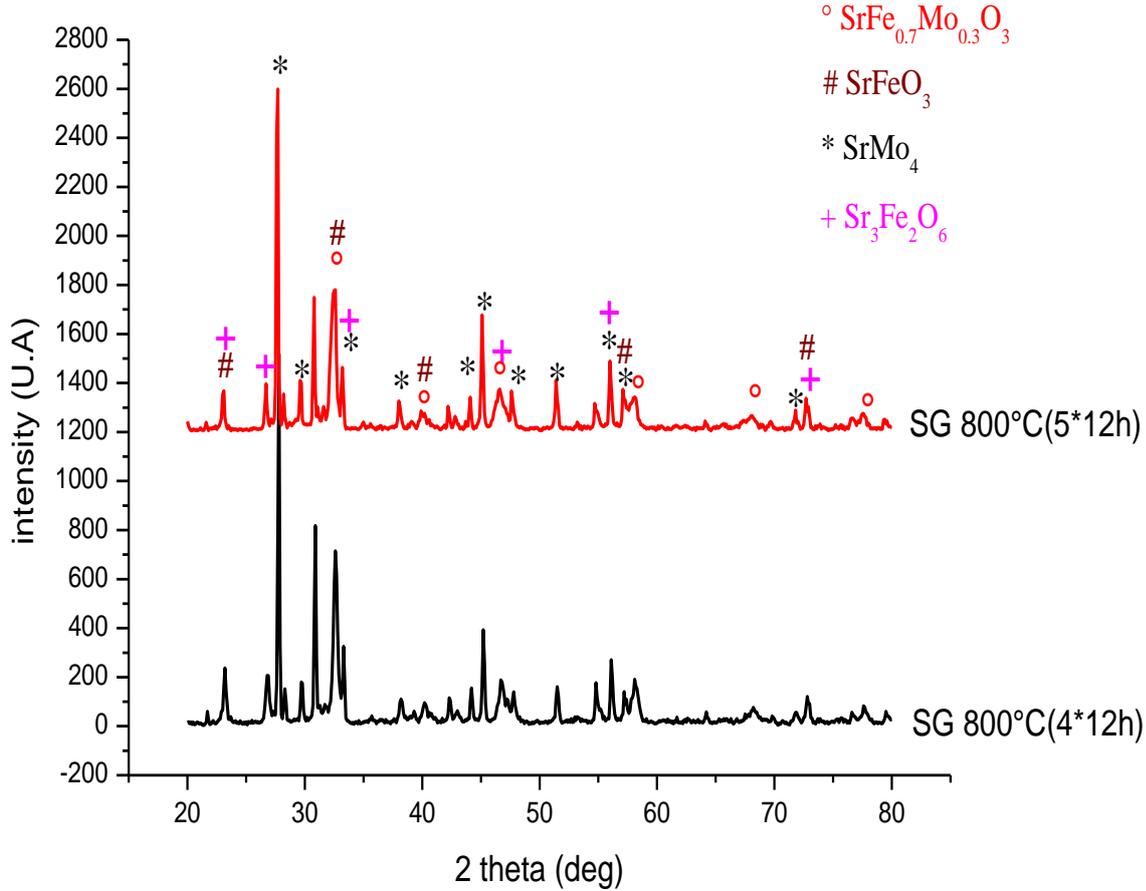
الشكل (6-3) يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب حيث لوحظ عدم ظهور قمم خاصة بالمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  مما يدل على أن المركب لم يتشكل بعد، ووجود قمم خاصة بمركبات أخرى وهي ( $\text{SrMo}_4$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ).

الشكل (7-3) لوحظ ظهور القمم الخاصة بمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (تشكل المركب) مع ظهور قمم تعبر عن مركبات أخرى وهي ( $\text{SrMo}_4$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ).

من أجل الحصول على المركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تم الزيادة في درجة الحرارة للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب، أما بالنسبة للعينة المحضرة بطريقة محلول هلام فتم زيادة زمن المعالجات الحرارية لدراسة إمكانية اختفاء المركبات ( $\text{SrMo}_4$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ).



الشكل (8-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $1200^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة (1، 2، و 3 معالجات على التوالي).



الشكل (9-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها عند  $800^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة ( 4، 5 معالجات على التوالي) .

من خلال الشكل (8-3) لوحظ تشكل المركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند أول معالجة حرارية عند  $1200^\circ\text{C}$  للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب مع بقاء المركبات الأخرى، تمت المواصلة في المعالجات عند  $1200^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة 2 مرات متتالية مع الطحن في كل مرة لوحظ زيادة في نسبة المركب المدروس مع نقصان في النسب للمركبات الأخرى بنسبة معتبرة.

بالنسبة للشكل (9-3) لوحظ أيضا مع المواصلة في المعالجات الحرارية عند  $800^\circ\text{C}$  لمدة 12 ساعة مرتين متتاليتين أيضا مع الطحن بعد كل معالجة زيادة معتبرة في نسبة المركب المدروس مع نقص في نسبة المركبات الأخرى.

بمعرفة قيم زوايا الانعراج لمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  من طيف الأشعة السينية تم حساب المسافة ما بين المستويات البلورية (d) وقرائن ميلر (hkl) بالعلاقة التالية :

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

النتائج المتحصل عليها موضحة في الجداول التالية :

الجدول (2-3): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$ .

المحلل الصلب					
$2\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	I [U.A]	$d[\text{Å}]$	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$
32.1501	16.0751	1397.12	2.7808	(220)	8
39.6895	19.8448	127.99	2.2682	(222)	12
46.1979	23.0990	360.20	1.9627	(400)	16
57.4748	28.7374	324.17	1.6015	(422)	24
67.4630	33.7315	152.02	1.3866	(440)	32
76.6778	38.3389	107.98	1.2408	(062)	40

الجدول (3-3): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ .

محلل-هلام					
$2\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	I[U.A]	$d[\text{Å}]$	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$
32.4388	16.2194	580.48	2.7567	(220)	8
39.8099	19.9050	95.0225	2.2616	(222)	12
46.4289	23.2145	184.34	1.9534	(400)	16
57.4104	28.7052	129.97	1.6031	(422)	24
68.0157	34.0079	83.37	1.3767	(440)	32
76.5151	38.2576	76.83	1.2456	(062)	40

بعد مقارنة شدات القمم في طيف الأشعة السينية وقيم قرائن ميلر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ذات النمط المكعبي نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح من الممكن إن نستخدم قيمة  $d$  المحسوبة من العلاقة:

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

والتي ترتبط بالقيم (hkl):

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4-3)$$

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

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5-3)$$

$$V = a^3 \quad (6-3)$$

النتائج المتحصل عليها موضحة في الجداول التالية

الجدول (4-3): القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $1200 \text{ C}^\circ$ .

المحلل الصلب						
$d[\text{Å}^\circ]$	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$a_{\text{exp}} [\text{Å}]$	$a_{\text{exp (moy)}} [\text{Å}]$	مجموعة التناظر	$V_{\text{exp}} [\text{Å}^3]$
2.7808	(220)	8	7.8653	7.8516	Fm $\bar{3}$ m	484.0386
2.2682	(222)	12	7.8573			
1.9627	(400)	16	7.8508			
1.6015	(422)	24	7.8451			
1.3866	(440)	32	7.8438			
1.2408	(062)	40	7.8475			
$a_{\text{thé}} = 7.870(2) \text{ Å} [5], a_{\text{thé}} = 7.8750 \text{ Å} [6], a_{\text{thé}} = 7.8776 \text{ Å} [7].$						

الجدول (5-3): القيم التجريبية المحسوبة لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ .

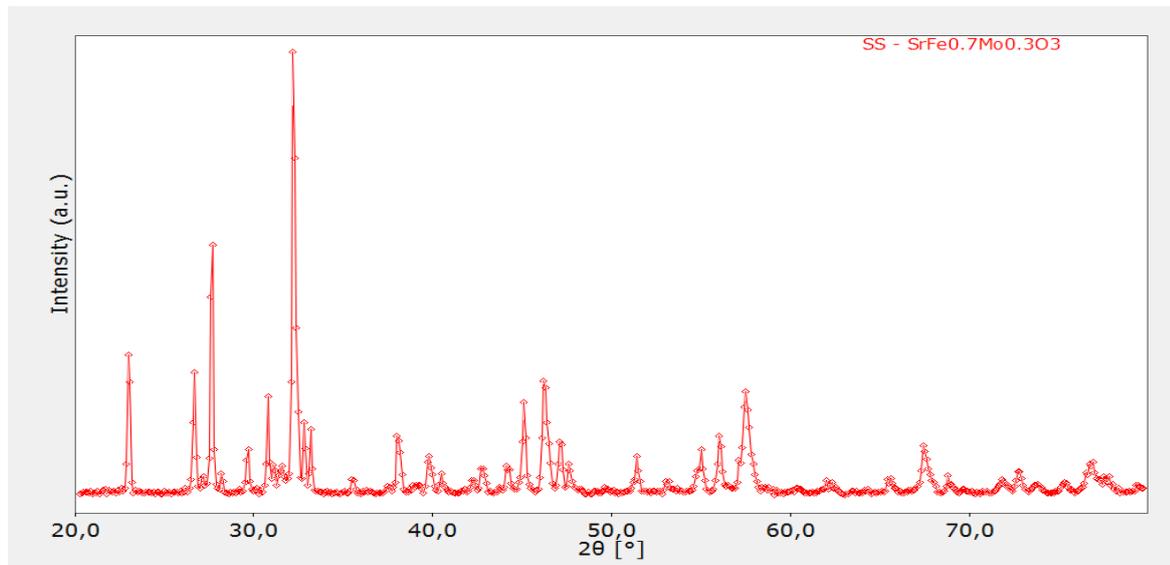
محلول-هلام						
$d[\text{Å}]$	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$a_{\text{exp}} [\text{Å}]$	$a_{\text{exp}} (\text{moy}) [\text{Å}]$	مجموعة التناظر	$V_{\text{exp}} [\text{Å}^3]$
2.7567	(220)	8	7.7971	7.8274	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	479.5704
2.2616	(222)	12	7.8344			
1.9534	(400)	16	7.8136			
1.6031	(422)	24	7.8536			
1.3767	(440)	32	7.7878			
1.2456	(062)	40	7.8779			
$a_{\text{thé}}= 7.870(2) \text{ Å}[5], a_{\text{thé}}=7.8750 \text{ Å} [6], a_{\text{thé}}=7.8776 \text{ Å} [7].$						

- بمقارنة قيمة  $a$  المحسوبة تجريبيا بقيمة  $a$  النظرية نلاحظ أن قيمة الثابت تقصت في كلتا الحالتين لكن عند طريقة المحلول هلام كان النقصان أكثر.
- من خلال طيف الأشعة السينية الموضح في الشكلين (6-3) و (7-3) لوحظ أنه بالرغم من تساوي درجة حرارة المعالجات الحرارية إلا أن طريقة محلول هلام أعطت نتائج أفضل من طريقة المحلول الصلب.

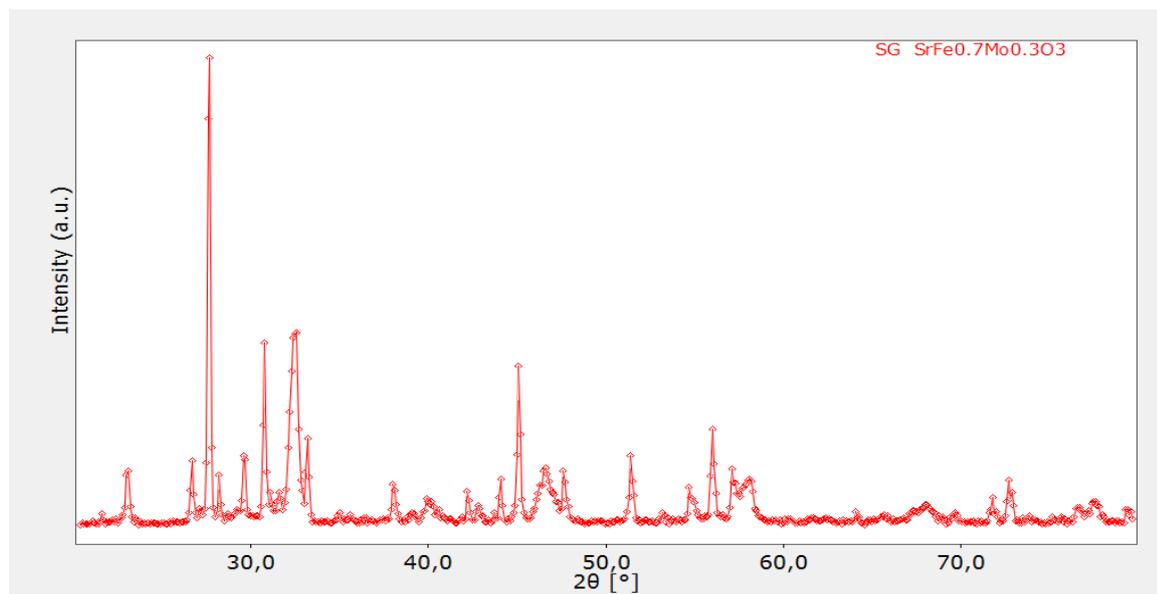
### 3-4-2-2- معالجة البيانات باستعمال برنامج Rex-Powder Diffraction :

أخذت أفضل النتائج لطيف الأشعة السينية وهي الطيف الموافق لآخر معالجة حرارية بالنسبة لكلا الطريقتين وتمت معالجتها بواسطة برنامج Rex-Powder Diffraction .

النتائج المتحصل عليها موضحة في الأشكال التالية :



الشكل (10-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $1200^\circ\text{C}$  بطريقة المحلول الصلب.



الشكل (11-3): طيف الأشعة السينية لعينة  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  تمت معالجتها 3 مرات عند  $800^\circ\text{C}$  بطريقة محلول هلام.

بهدف تحديد و إيجاد الوسائط البلورية للمركب المدروس سيتم استخدام طريقة التحسين لـ " Rietveld " و ذلك باستخدام برنامج " Rex-Powder Diffraction " (أنظر الملحق C ) .

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

يتم الاعتماد في عملية التحسين للعينتين السابقتين على المعطيات المدونة في الجداول أدناه كنقطة لبداية عملية التحسين.

الجدول (6-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_6)$ .

	$a = 7.8776\text{Å}$		$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
الذرة	X	Y	Z
Sr	0.25	0.25	0.25
Fe1(Mo1)	0	0	0
Fe2(Mo2)	0	0	0.5
O	0.25	0	0

الجدول(7-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{SrMoO}_4)$ .

	$a=5.3954\text{\AA}$	$c=12.0264\text{\AA}$	I41/a
الذرة	X	Y	Z
Sr	0	0.25	0.625
Mo	0	0.25	0.125
O	0.2373	0.1146	0.0433

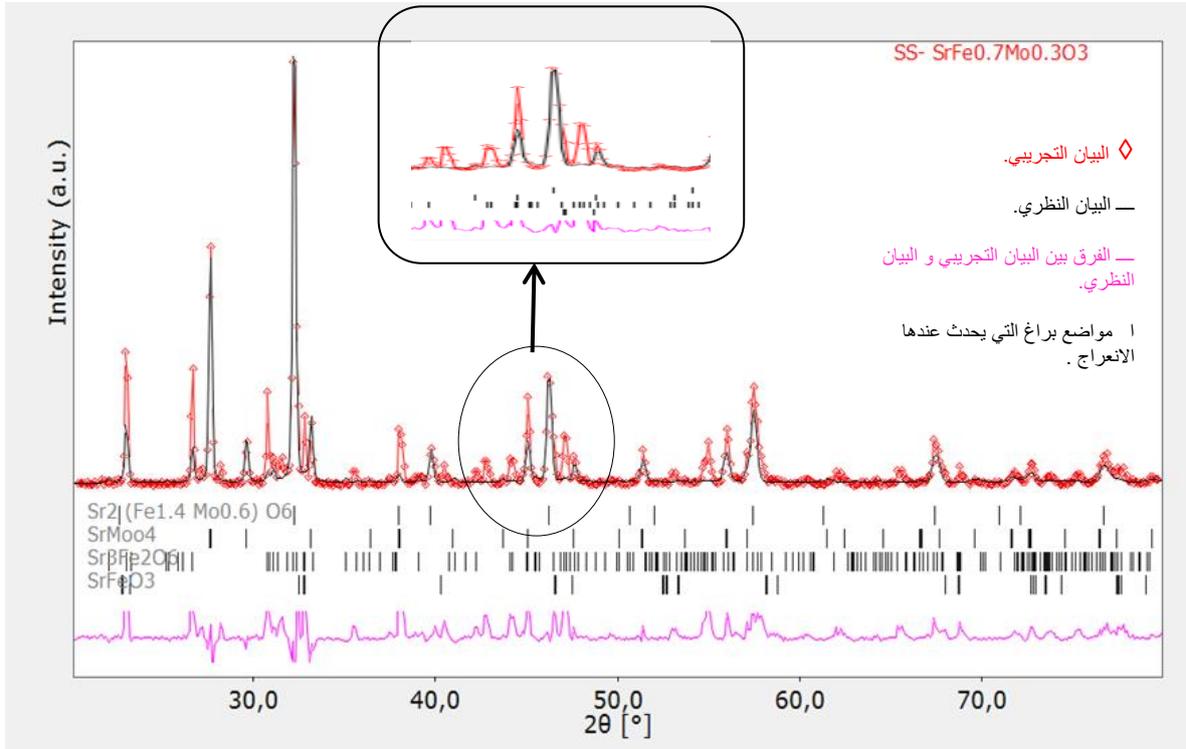
الجدول(8-3): قيم الوسائط النظرية بـ  $(\text{SrFeO}_3)$ .

	$a=3.19118\text{\AA}$		$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
الذرة	X	Y	Z
Sr	0.499	0.499	0.499
Fe	0	0	0
O1	0.499	0	0
O2	0	0.499	0
O3	0	0	0.499

الجدول (9-3): قيم الوسائط النظرية الخاصة بـ  $(\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6)$ .

	$a=3.9608\text{\AA}$	$b=3.9608\text{\AA}$	$c=10.4838\text{\AA}$	I4/mmm
الذرة	X	Y	Z	
Sr1	0.499	0.5	0	
Sr2	0.1396	0.3196	0.6392	
Sr3	0.6804	0.6804	0.3608	
Fe1	0.1024	0.1024	0.2049	
Fe2	0.8975	0.8975	0.7951	
O1	0.5842	0.0842	0.1685	
O2	0.0842	0.5842	0.1685	
O3	0.4158	0.9158	0.8315	
O4	0.9157	0.4157	0.8315	
O5	0.1969	0.1969	0.3937	
O6	0.8031	0.8031	0.6063	

الشكل (12-3) يمثل مخطط الانعراج للعينة المحضرة باستعمال طريقة المحلول الصلب بعد عملية التحسين بواسطة "Rietveld".



الشكل (12-3) : المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  بطريقة المحلول الصلب.

تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

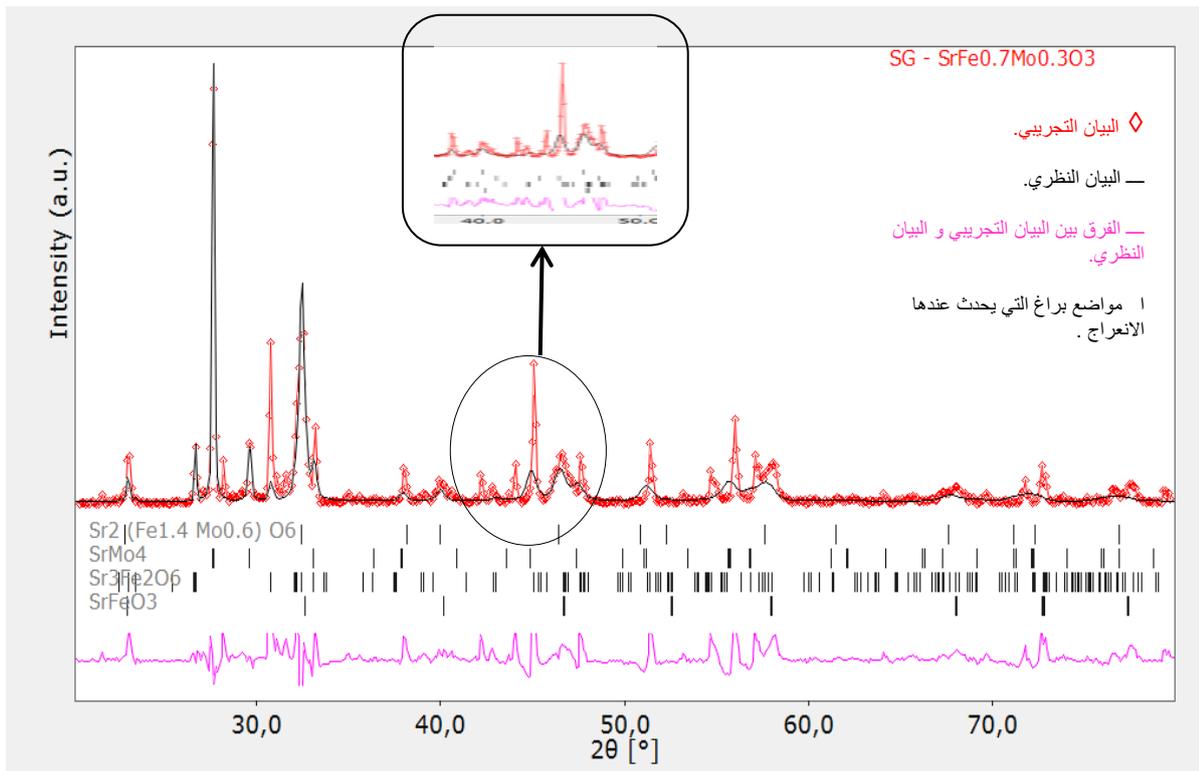
الجدول(10-3): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

$R_p(\%)$	37.3210
$R_{wp}(\%)$	48.8827
$R_{exp}(\%)$	14.9162
GoF	3,2771
$a_{exp}(\text{Å})$	7.8476
$V_{exp}(\text{Å}^3)$	483.2931
$a_{th\epsilon}= 7.870(2) \text{ Å}[5], a_{th\epsilon}=7.8750 \text{ Å} [6],$ $a_{th\epsilon}=7.8776 \text{ Å} [7].$	

الجدول (11-3): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Sr	0.25	0.25	0.25	1.0	0.05
Fe1	0	0	0	0.8454	0.05
Mo1	0	0	0	0.1546	0.05
Fe2	0	0	0.5	0.5546	0.05
Mo2	0	0	0.5	0.4454	0.05
O	0.25	0	0	1.0	0.05

الشكل (13-3) يمثل مخطط الانعراج للعيينة المحضرة باستعمال طريقة محلول-هلام بعد عملية التحسين بواسطة "Rietveld".



الشكل (13-3) : المطابقة بين البيان النظري و التجريبي في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  بطريقة محلول هلام.

تم وضع النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية:

الجدول(12-3): قيمة ثابت الشبكة و عوامل الثقة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

$R_p(\%)$	38.7134
$R_{wp}(\%)$	50.5353
$R_{exp}(\%)$	14.1790
GoF	3,5641
$a_{exp}(\text{Å})$	7.8519
$V_{exp}(\text{Å}^3)$	484.0880
$a_{th\epsilon}= 7.870(2) \text{ Å}[5], a_{th\epsilon}=7.8750 \text{ Å}$ [6], $a_{th\epsilon}=7.8776 \text{ Å}$ [7].	

الجدول (13-3): مواضع الذرات بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

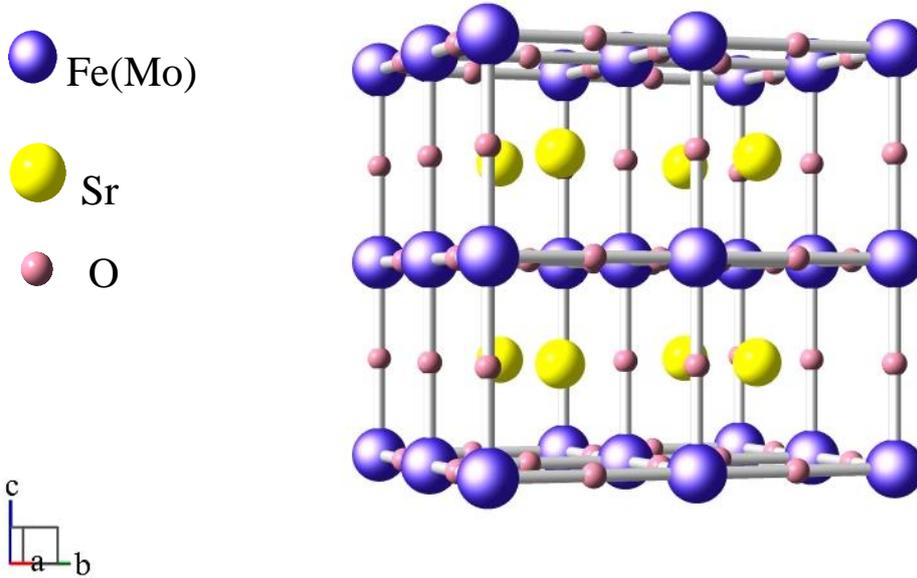
الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	Uiso
Sr	0.25	0.25	0.25	1.0	0.05
Fe1	0	0	0	0.8454	0.05
Mo1	0	0	0	0.1546	0.05
Fe2	0	0	0.5	0.5546	0.05
Mo2	0	0	0.5	0.4454	0.05
O	0.25	0	0	1.0	0.05

من البيانين المتحصل عليهما بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  المدرج في الشكلين (12-3)، (13-3) نلاحظ عدم التطابق التام بين البيان النظري والبيان التجريبي. حيث تمت ملاحظة وجود أطوار أخرى ذات قمم ليس لها مقابل في المخطط النظري.

### 3-4-3- وصف البنية البلورية للمركب $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_3$ :

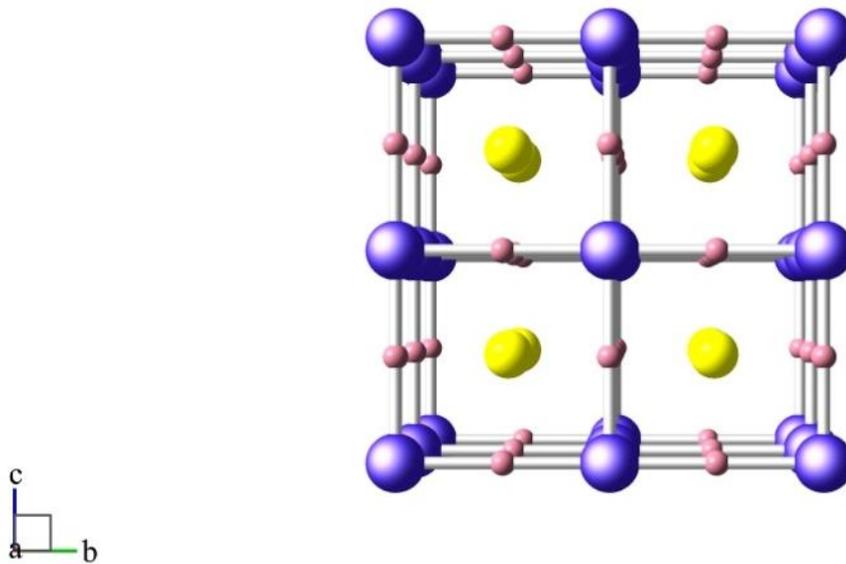
بناءً على نتائج عملية التحسين الموضحة في الشكلين (12-3)، (13-3) و التي تعد مقبولة (نظراً للمعطيات الموجودة) تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{SS } a=7.8476\text{Å}$ ،  $\text{SG } a=7.8519\text{Å}$ ) و مواضع الذرات كما هو موضح في الجدولين (11-3)، (13-3)، اعتماداً على نتيجة التحسين لـ " Rietveld " للعينتين السابقتين تم أخذ أفضل تحسين وهو

تحسين العينة الصلبة و انطلاقا من هذه النتائج المتحصل عليها لهذه العينة تم استعمال برنامج BS-1.80beta لرسم البنية البلورية لها ( وهو برنامج خاص برسم البنى البلورية) [8]. حيث يمثل الشكل (13-3) شكل الخلية الاصطلاحية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ .



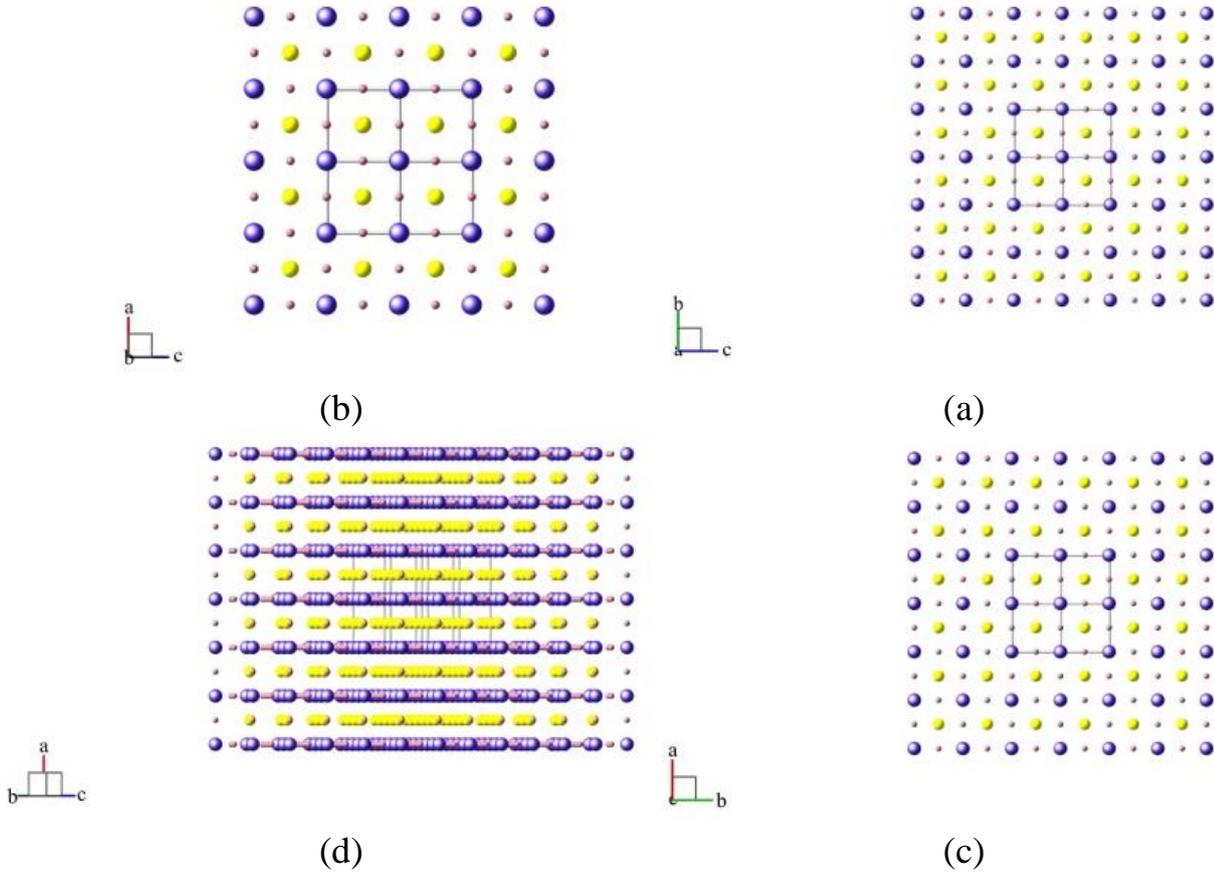
الشكل (14-3): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  في الزمرة  $Fm\bar{3}m$ .

أما الشكل (14-3) فيمثل مسقط الخلية الاصطلاحية في المستوي (bc).



الشكل (15-3): شكل خلية الوحدة الاصطلاحية في المستوي (bc).

كما أن الشكل (3-15) يمثل مسقط البنية البلورية في المستويات (bc)، (ac)، و (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 (3-16): البنية البلورية للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .**

من خلال الاشكال 14,15,16 نلاحظ أن المركب المدروس عبارة على خلية مكعبة الشكل تتموضع فيها ذرات الحديد أو الموليبدان في رؤوس المكعب أما ذرة السترونسيوم فهي متمركزة في حجم المكعب و ذرات الاكسجين متواجدة في منتصف احرف المكعب, الجداول التالية توضح بعض المسافات و الزوايا و العدد التناسقي بين الذرات

**الجدول (3-15): العدد التناسقي لذرات المركب المدروس.**

الذرة	العدد التناسقي
Fe1(Mo1)	6
Fe2(Mo2)	6
Sr	12
O	6

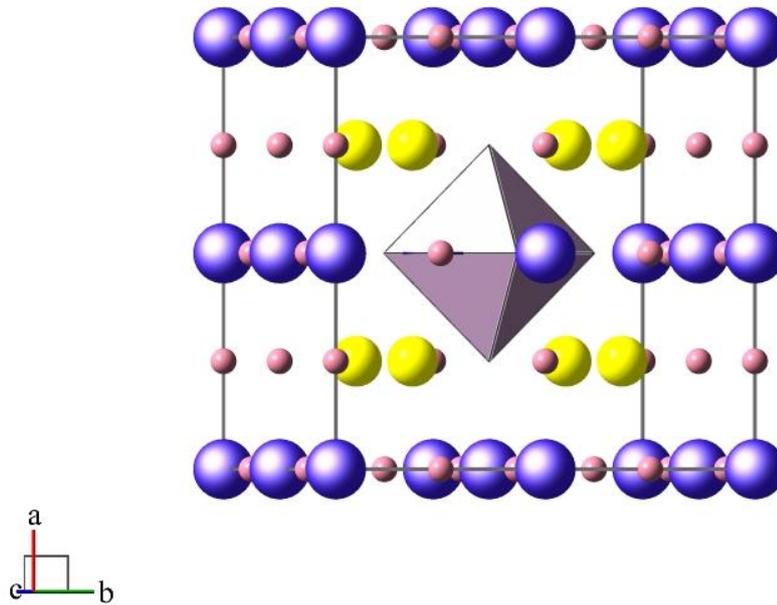
الجدول (3-16): بعض المسافات بين ذرات المركب المدروس .

نوع الذرة	المسافة [Å]	
(Fe, Mo)	O	1.9619
Sr	O	2.7746

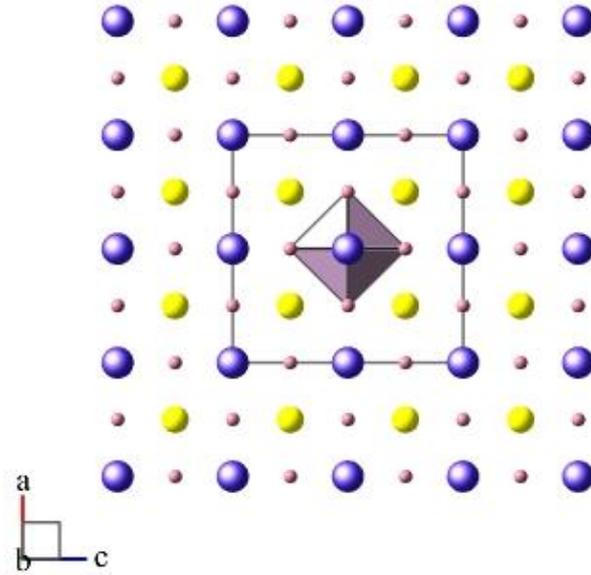
الجدول(3-17): بعض الزوايا بين ذرات المركب المدروس.

نوع الذرة			الزاوية
Fe	$\hat{O}$	Fe	90°
Sr	$\hat{O}$	Sr	90°
O	$\hat{Sr}$	O	90°
O	$\hat{Fe}$	O	180°

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,Mo) ب 6 ذرات أكسجين الأشكال التالية توضح ذلك:

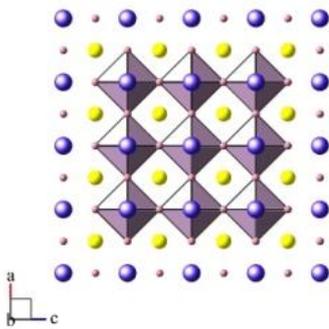


الشكل (3-17): مظهر جانبي لشكل ثماني الوجوه لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  .

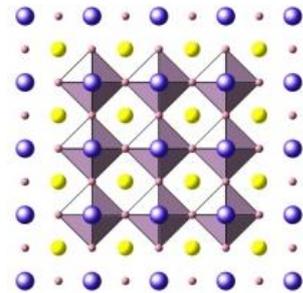


الشكل (18-3): شكل ثماني الوجوه في خلية الوحدة الاصطلاحية في المستوي (ac).

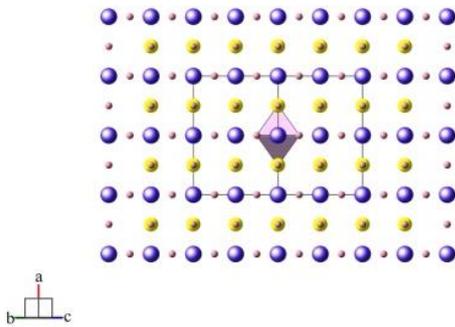
كما أن الشكل (18-3): يمثل مسقط البنية البلورية في المستويات (bc)، (ac)، (ab) وفي مظهر جانبي لهذه البنية على التوالي :



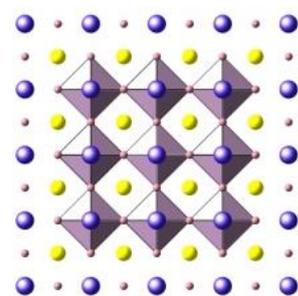
(b)



(a)



(d)



(c)

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

الشكل (19-3): شكل ثمانيات الوجوه المتشكلة للمركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  في الزمرة  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

## 5-3- الخاتمة

تم الارتكاز في هذا العمل على تحضير عينة من مسحوق مركب البروفسكيت  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> المحضر بطريقتي المحلول الصلب و محلول-هلام.

النتائج التجريبية أعطت:

المركب  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> يتشكل عند 800°C بطريقة SG أما بطريقة SS يتشكل عند 1200°C مع تشكل أطوار لشوائب أخرى.

المعالجات الحرارية أثبتت زيادة في نسبة تشكل المركب المدروس مع عدم اختفاء الأطوار الأخرى.

لتم معالجتها بواسطة انعراج الأشعة السينية بالاعتماد على جهاز الانعراج الآلي و تمت معالجة النتائج المتحصل عليها أيضا بطريقتين:

طريقة البطاقات المرجعية حيث وجد أن المركب  $\delta$ -SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> يتبلور في الزمرة  $Fm\bar{3}m$  بثابت شبكة (SS : a=7.8516 Å, SG : a=7.8274 Å).

طريقة Rex-Powder Diffraction الذي يستعمل طريقة التحسين لـ " Rietveld ", استنتج أن المركب يتبلور  $Fm\bar{3}m$  بثابت شبكة (SS : a=7.8476 Å, SG : a=7.8519 Å) و المواقع الذرية للعناصر المكونة, حيث تم أخذ أفضل النتائج للتحسين (طريقة SS) وتم رسمها بواسطة برنامج BS-1.80beta ثم تم التطرق لوصف البنية.

مراجع الفصل الثالث

- [1] J. Rodríguez Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", 55-69.
- [2] L. Lutterotti S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction", IUCr: Newsletter of the CPD.
- [3] 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).
- [4] <http://www.catalysthub.net/index.php>
- [5] O.A.Savinskaya A.P.Nemudry A.N.Nadeev and S.V.Tsybulya, "Synthesis and study of the thermal stability of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$  (M: Mo, W) Perovskite", Solid state Ionic, 2008.
- [6] O.V.Merkulov A.A.Morkove M.V.Patrakeev I.A.Lenidov E.V.Shalaeva A.P.Tytyunnik and V.L.Kozhevnikov," Structural features and high-temperature transporet in  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ", Journal of Solide state chemistry, 2017.
- [7] G.Y.Liu G.H.Rao X.M.Feng H.F.Yang Z.W.Ouyang W.F.Liu and J.K.Laing, "Structural transition and atomic ordering in the nonstoichiometric double provskite  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ ", Journal of Alloys and Componds, 2003.
- [8] T.C.Ozawaan and Sung J. kang, "balls & sticks: easy-to-use structure visualization and animation creating program" j. appl. cryst. 37, 679 (2004).

الخاتمة العامة

يعتبر علم البلورات من أهم العلوم التي أعطت نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات والتطبيقات كمجال الطاقات المتجددة الذي يتضمن أجهزة خلايا الوقود المسؤولة عن تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية مباشرة, ويعود الفضل في ذلك إلى تطور التقنيات التجريبية للكشف عن البنيات البلورية كتقنية انعراج الأشعة السينية.

حاليا الهدف من جميع الأبحاث الطاقوية في العالم هو محاولة إحلال مصادر الطاقات الغير المتجددة بمصادر أخرى للطاقة المتجددة (طاقة شمسية, طاقة الرياح, طاقة مائية... الخ) والمتوفرة بشكل كبير وغير مكلفة كما أنها اقل تلويثا للبيئة. وخلال العقدين السابقين اهتمت الدول المتقدمة بمحاولة استخدام الهيدروجين كحامل للطاقة ورصدت من اجل ذلك مبالغ كبيرة للحصول على نتائج ايجابية في هذا المجال, حيث توصل هؤلاء إلى صنع مركبات تعتمد على الهيدروجين كوقود لها وهي ما يسمى بخلايا الوقود والتي تصل كفاءة تشغيلها إلى حوالي 60%.

فلقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول بنية البروفسكيت, باستهلال الدراسة بالوصف العام للبنية ثم إلى شروط استقرارها, وكذلك الخواص الفيزيائية و التطبيقات الممكنة لبنية البروفسكيت و أيضا مشتقاتها وهي احد أهم تلك الاكاسيد التي توصلت إليها البحوث. ومن بين طرق الكشف المستخدمة في ذلك هي طريقة انعراج الأشعة السينية وهو ما تطرقنا إليه في الفصل الثاني من المذكرة فهي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعا لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها الأحادية البلورة والمسحوق. تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه سابقا وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها وأخيرا انعراجها على المساحيق معقبين فيه بشكل غير مستفيض عن مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية له.

انتقلنا فيما بعد إلى كيفية معالجة نتائج الانعراج واستخراج وسائط الشبكة البلورية المعرفة بالبنية البلورية للمواد, الشيء الذي قمنا بتطبيقه في الفصل الثالث على مركب البروفسكيت  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ , وذلك بتحضير عينة من مسحوق  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  بطريقة المحلول الصلب وطريقة محلول-هلامي و وضعها في جهاز الانعراج الآلي وقمنا بتسجيل البيانات وعرضها في شكل مخطط انعراج. لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات, حيث استخدمنا برنامج المحاكاة Rex Powder diffraction الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld. ومن أهم النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة أولا تحديد البنية البلورية للمركب  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  الذي يتبلور في الزمرة الفضائية  $Fm\bar{3}m$  في نظام مكعبي, وبالإضافة إلى ذلك تم تحديد وسيط الشبكة البلورية له  $a=7.84 \text{ \AA}$  و تموقع الذرات في المركب المذكور سابقا, حيث تم التحصل على شكل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب المدروس وبتكرارها على الأبعاد الثلاث (3D) إيجاد الشكل العام للبنية البلورية للعينة المدروسة, وأيضا تم تبين كيفية تشكل المجسمات ثمانية الأوجه في كامل البنية البلورية وارتباطها وتناظرها داخل الشبكة البلورية.

الملاحق

الملاحق A

المجموعة

المحضرة صناعياً (صلبة)

صلبة

سائلة

غازية

1 IA 2 VIIIA

1 H هيدروجين 1.00794 1s<sup>1</sup>

2 He هيليوم 4.002602 1s<sup>2</sup>

3 Li ليثيوم 6.941 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>

4 Be بيريلايم 9.012182 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>

5 B بورون 10.811 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>

6 C كربون 12.0107 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

7 N نيتروجين 14.0064 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>

8 O أكسجين 15.9994 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

9 F فلور 18.9984032 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>

10 Ne نيون 20.1797 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>

11 Na صوديوم 22.989769 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>1</sup>

12 Mg مغنسيوم 24.3050 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>

13 Al ألومنيوم 26.981538 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>

14 Si سيلينيوم 28.0855 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>

15 P فوسفور 30.973761 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>

16 S كبريت 32.06 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>

17 Cl كلور 35.453 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

18 Ar أرجون 39.948 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>

19 K بوتاسيوم 39.0983 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>

20 Ca كالسيوم 40.078 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>

21 Sc سكاينديوم 44.955910 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>1</sup>

22 Ti تيتانيوم 47.887 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup>

23 V فاناديوم 50.9415 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>3</sup>

24 Cr كروم 51.9961 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>

25 Mn منغنيز 54.938045 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>5</sup>

26 Fe حديد 55.845 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>6</sup>

27 Co كوبالت 58.933200 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>7</sup>

28 Ni نيكيل 58.9332 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup>

29 Cu نحاس 63.546 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>

30 Zn زنك 65.409 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup>

31 Ga جاليوم 69.723 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>1</sup>

32 Ge جرمانيوم 72.61 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>2</sup>

33 As آرسين 74.9216 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>3</sup>

34 Se سيلينيوم 78.96 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>4</sup>

35 Br بروم 79.904 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>5</sup>

36 Kr كrypton 83.798 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup>

37 Rb روبديوم 85.4678 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>1</sup>

38 Sr ستراتونيم 87.62 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup>

39 Y يتريوم 88.90585 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>1</sup>

40 Zr زركونيوم 91.224 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>2</sup>

41 Nb نيوبيوم 92.90638 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>3</sup>

42 Mo موليبدنيم 95.94 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>1</sup> 4d<sup>5</sup>

43 Tc تكنيشيوم 98 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>5</sup>

44 Ru روثينيوم 101.07 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>1</sup> 4d<sup>6</sup>

45 Rh روديوم 102.90550 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>1</sup> 4d<sup>7</sup>

46 Pd بالاديوم 106.42 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>0</sup> 4d<sup>10</sup>

47 Ag فضة 107.8682 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>1</sup> 4d<sup>10</sup>

48 Cd كاديوم 112.411 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>

49 In إنديوم 114.818 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>1</sup>

50 Sn القصدير 118.710 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>2</sup>

51 Sb أنتيمون 121.76 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>3</sup>

52 Te تيلوريوم 127.60 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>4</sup>

53 I يود 126.90447 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>5</sup>

54 Xe زينون 131.29 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup>

55 Cs سيزيوم 132.90545 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>1</sup>

56 Ba باريم 137.327 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup>

57 La لانتانيم 138.9055 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup>

72 Hf هافنيوم 178.49 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>2</sup>

73 Ta تانتاليم 180.9478 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>3</sup>

74 W وتنجستن 183.84 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>4</sup>

75 Re رينيوم 186.207 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>5</sup>

76 Os أوزميوم 190.23 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>6</sup>

77 Ir إيريديم 192.22 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>7</sup>

78 Pt بلاتين 195.078 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>1</sup> 5d<sup>9</sup>

79 Au ذهب 196.966569 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>1</sup> 5d<sup>10</sup>

80 Hg زئبق 200.59 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup>

81 Tl ثاليوم 204.3833 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>1</sup>

82 Pb رصاص 207.2 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>2</sup>

83 Bi بزموت 208.98038 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>3</sup>

84 Po بولونيوم 209 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>4</sup>

85 At أستانين 210 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>5</sup>

86 Rn رادون 222 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup>

87 Fr فرانسيم 223 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>1</sup>

88 Ra راديوم 226 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup>

89 Ac اكتينيم 227 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>1</sup>

104 Rf ريفورديوم 261 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>2</sup>

105 Db ديبنيوم 262 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>3</sup>

106 Sg سبورجيم 266 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>4</sup>

107 Bh بوريوم 264 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>5</sup>

108 Hs هامسيوم 277 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>6</sup>

109 Mt ميتريوم 268 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>7</sup>

110 Ds دارمستاديوم 271 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>8</sup>

111 Rg رولنديوم 272 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>9</sup>

112 Cn كوينسيميوم 285 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> 7s<sup>2</sup> 6d<sup>10</sup> 7p<sup>2</sup>

58 Ce سيريوم 140.116 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 6p<sup>1</sup>

59 Pr بروميثيوم 140.90768 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>1</sup> 6p<sup>2</sup>

60 Nd نيوديوم 144.24 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>2</sup> 6p<sup>1</sup>

61 Pm بروميثيوم 145 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>3</sup> 6p<sup>1</sup>

62 Sm سمازميوم 150.36 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>4</sup> 6p<sup>1</sup>

63 Eu يوروبيوم 151.964 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>6</sup> 6p<sup>1</sup>

64 Gd جادولينيوم 157.25 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>7</sup> 6p<sup>1</sup>

65 Tb ثيربيوم 158.92534 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>8</sup> 6p<sup>1</sup>

66 Dy ديسميريوم 162.500 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>9</sup> 6p<sup>1</sup>

67 Ho هولميوم 164.93032 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>1</sup>

68 Er إربيوم 167.255 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>2</sup>

69 Tm ثولميوم 168.93421 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>3</sup>

70 Yb يوبيوم 173.04 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>4</sup>

71 Lu لوتشيوم 174.967 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>5</sup>

90 Th ثوريوم 232.0377 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 6d<sup>2</sup> 7s<sup>2</sup>

91 Pa بروتكتينيوم 231.03688 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3



B الملحق

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>Pmnn</i> (#59)	<i>Pmnn</i> (#59-2)
5	$a^+a^+c^-$	<i>Pmnn</i> (#50)	<i>Pmnn</i> (#59-2)
6	$a^+b^+b^-$	<i>Pmnn</i> (#59)	<i>Pmnn</i> (#59-2)
7	$a^+a^+a^-$	<i>Pmnn</i> (#59)	<i>Pmnn</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>F1</i> (#2)	<i>F1</i> (#2)
13	$a^-b^-b^-$	<i>I2/a</i> (#15)	<i>I2/a</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>Bmnb</i> (#63)	<i>Pmnn</i> (#59-2)
18	$a^0b^+b^-$	<i>Bmnb</i> (#63)	<i>Pmnn</i> (#59-2)
19	$a^0b^-c^-$	<i>F2/m11</i> (#12)	<i>I2/m</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>C4/mmb</i> (#127)	<i>P4/mbm</i> (#127)
22	$a^0a^0c^-$	<i>F4/mmc</i> (#140)	<i>I4/mcm</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 " والزمرة الفضائية الموافقة لها [2].

## الملحق C

08-0482		Wavelength= 1.54056									
SrMoO <sub>4</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Strontium Molybdenum Oxide		18.015	4	1	0	1	100.606	2	0	0	12
		27.663	100	1	1	2	103.242	4	3	1	10
		29.695	16	0	0	4	107.755	<1	4	4	0
		33.178	20	2	0	0	109.955	6	4	2	8
		36.480	2	2	0	2	110.251	2	2	0	12
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:		38.066	6	1	1	4	110.851	4	5	1	6
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		43.759	<1	2	1	3	114.806	6	5	3	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 50 (1957)		45.114	30	2	0	4	115.879	4	4	4	4
		47.647	12	2	2	0	117.923	<1	6	0	0
		51.469	18	1	1	6	120.594	4	2	2	12
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /a (88)		55.953	25	3	1	2	123.728	2	3	3	10
a: 5.3944 b: c: 12.020 A: C: 2.2282		57.128	12	2	2	4	126.817	2	6	0	4
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:		61.660	2	0	0	8	129.145	2	6	2	0
Ref: Ibid.		66.815	2	2	1	7					
		69.664	4	4	0	0					
		71.847	8	2	0	8					
		72.711	12	3	1	6					
		76.508	8	3	3	2					
Dx: 4.701 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 24(.0166 , 75)		77.487	6	4	0	4					
		79.359	6	4	2	0					
Color: Colorless		81.445	4	2	2	8					
Pattern made at 25 C. Sample precipitated from solutions of Sr Cl <sub>2</sub> and Na <sub>2</sub> Mo O <sub>4</sub> , then heated to 800 C. Spectroscopic analysis showed <1.0% Si; <0.1% Ba, Ca; <0.01% Al, K, Mg; <0.001% Ag, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Sn, Ca W O <sub>4</sub> type. PSC: t124. Plus 6 additional reflections to 0.7950. Mwt: 247.56. Volume[CD]: 349.78.		84.402	4	1	1	10					
		86.972	8	4	2	4					
		91.693	4	3	3	6					
		95.332	6	5	1	2					
		100.283	4	4	0	8					

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

البطاقة المرجعية لـ [3] SrMoO<sub>4</sub>

34-0638		Wavelength= 1.54056									
SrFeO <sub>3-x</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Strontium Iron Oxide		23.022	3	1	0	0					
		32.655	100	1	1	0					
		40.415	12	1	1	1					
		46.788	45	2	0	0					
Rad.: CoK $\alpha$ $\lambda$ : 1.79021 Filter: Mono d-sp: Guinier		58.355	60	2	1	1					
Cut off: Int.: Film I/lor.:		68.423	30	2	2	0					
Ref: Haberey, F., Kockel, IEEE Trans. Magn., (1976)		77.547	40								
Sys.: Cubic S.G.: Pm $\bar{3}$ m (221)											
a: 3.86 b: c: A: C:											
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: Dm: SS/FOM: F <sub>6</sub> = 6(0.181 , 6)											
Mixture of Sr C O <sub>3</sub> and $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> heated in air to 780 C. Perovskite type structure. PSC: cP?. Mwt: 0.00. Volume[CD]: 57.51.											

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

البطاقة المرجعية لـ [4] SrFeO<sub>3</sub>

82-0426		Wavelength= 1.54060					C				
Sr3Fe2O6	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Strontium Iron Oxide	8.818	17	0	0	2	57.669	310	2	1	5	
	17.689	66	0	0	4	60.144	8	2	0	8	
	23.251	82	1	0	1	62.362	31	2	1	7	
	26.473	3	1	0	3	65.018	5	1	0	13	
	26.669	39	0	0	6	65.115	8	0	0	14	
	32.020	999*	1	0	5	65.295	19	1	1	12	
	32.491	583	1	1	0	66.956	88	2	0	10	
	33.731	25	1	1	2	68.044	87	2	2	0	
	35.819	15	0	0	8	68.326	39	2	1	9	
	37.232	1	1	1	4	70.937	2	2	2	4	
	39.019	80	1	0	7	72.982	3	3	0	1	
	42.516	229	1	1	6	74.484	11	2	2	6	
	45.212	94	0	0	10	74.676	31	1	1	14	
	46.611	349	2	0	0	74.846	40	2	0	12	
	46.971	65	1	0	9	75.117	23	1	0	15	
	47.536	2	2	0	2	75.457	39	2	1	11	
	49.130	2	1	1	8	75.907	4	0	0	16	
	50.233	9	2	0	4	77.188	58	3	0	5	
	52.719	18	2	1	1	77.446	90	3	1	0	
	54.510	24	2	0	6	78.138	2	3	1	2	
	54.938	25	0	0	12	79.352	3	2	2	8	
	55.655	50	1	0	11	80.207	1	3	1	4	
	56.773	108	1	1	10	81.325	6	3	0	7	

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 5.82  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)  
 Ref: Dann, S.E., Weller, M.T., Currie, D.B., J. Solid State Chem., 97, 179 (1992)

Sys.: Tetragonal S.G.: I4/mmm (139)  
 a: 3.894(1) b: c: 20.0396(1) A: C: 5.1463  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 5.143 Dm:

Peak height intensity. R-factor: 0.061. PSC: U22. At least one TF implausible. Mwt: 470.55. Volume[CD]: 303.87.

2 $\theta$	Int	h	k	l
83.628	43	3	1	6
83.815	26	2	0	14
85.011	17	1	1	16
85.504	38	2	2	10
86.117	29	1	0	17
86.775	7	3	0	9
87.562	1	0	0	18
88.381	1	3	1	8

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

البطاقة المرجعية لـ  $Sr_3Fe_2O_6$  [4].

- [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] Bernuy-Lopez, Carlos; Allix, Mathieu; Ponts, Craig A.; Claridge, John B.; Rosseinsky, Matthew J. Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>-δ: Structure, stabilité de phase et du site Cation Contrôle Commande de réduction De la chimie des matériaux complète, 19, 103, 2007.
- [4] <http://www.catalysthub.net/index.php>.

## المخلص

يتلخص العمل في هذه المذكرة في تحضير وتحديد البنية البلورية لمركب البروفسكيت  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  بواسطة تقنية انعراج الاشعة السينية على عينتين من مسحوق مختلفين التحضير. حيث حضرت العينة الاولى بطريقة "المحلول الصلب" عند درجة حرارة  $1200^\circ\text{C}$ . والثانية بطريقة "محلول - هلام" عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$ . باستخدام جهاز الانعراج الآلي الذي أعطى مخططات انعراج تمت معالجتها بطريقتين: باستعمال برنامج المحاكاة "Rex Powder diffraction" الذي يعتمد على طريقة التحسين لـ "Rietveld" وعن طريق البطاقات المرجعية (ASTM) توصلنا إلي أن المركب  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  يتبلور في شبكة مكعبة ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) التي تتميز بانتظام بنيوي. بالإضافة إلي حساب ثابت الشبكة  $a = 7.84\text{Å}$  وتحديد المواقع الذرية المكونة للمركب.

تم استعمال النتائج الأخيرة في رسم البنية البلورية باستعمال البرنامج BS-1.80beta. إن البنية البلورية للمركب تتكون من طبقات متناوبة من جسيمات ثمانية الوجوه  $(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_6$  مرتبطة بالرؤوس.

**كلمات مفتاحية:** انعراج الاشعة السينية, Rex Powder diffraction طريقة التحسين لـ "Rietveld", البروفسكيت,  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , BS-1.80beta.

## Résumé

Le travail effectué se résume par la préparation et l'identification de la structure cristalline du composé Pérovskite  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  par la technique de diffraction des rayons X sur deux échantillons en poudre de différentes préparations. Le premier échantillon a été préparé par la méthode de "solution solide" à  $1200^\circ\text{C}$  et le second a été préparé par la méthode de "sol - gel" à  $800^\circ\text{C}$ .

Les schémas de diffraction obtenus par l'utilisation d'un dispositif de diffraction automatique ont été traités par deux manières :

- 1- Par l'utilisation du logiciel de simulation "Rex Powder diffraction" qui se base sur l'amélioration à Rietveld.
- 2- Par l'utilisation des cartes de référence (ASTM).

Les résultats obtenus montrent que le composé ( $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ) se cristallise dans la structure cubique ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) et avec un paramètre cristalline  $a = 7.84\text{Å}$ .

Par ces résultats la structure cristalline a été dessinée en utilisant le programme BS-1.80beta. La structure cristalline de ce composé est constituée par des couches alternées des octaèdres  $(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_6$  qui sont liés par les sommets occupés par les atomes d'oxygène.

**Mots clés:** Diffraction des rayons X, Rex Powder diffraction d'amélioration à Rietveld, proviskite,  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , BS-1.80beta.