

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر / الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: خضير محمد

الموضوع

دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للانيونات O^{-2}

في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$

نوقشت يوم: 2018 / 06 / 09

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس.

مناقش.

مؤطر.

جامعة الوادي

جامعة الوادي

جامعة الوادي

أستاذ مساعد صنف أ

أستاذ مساعد صنف أ

أستاذ محاضر صنف أ

ريحية غاني

ميموني مراد

محبوب محمد الصادق

الموسم الجامعي: 2018/2017

إهداء

أحمد الله و أشكره، وبعد:

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من حملتني وهناً على وهن إلى " أمي الغالية "

إلى قدوتي الأولى و نبراسي الذي ينير دربي، إلى " أبي الغالي " حفظه الله و رعاه و أطال الله
في عمره

إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها، إخوتي وأخواتي الأعزاء

أنار الله دريهم

إلى كل من علمني حرفاً أساتذتي الكرماء

إلى كل الأصدقاء داخل الجامعة و خارجها

إلى كل من اتسع له قلبي و لم تتسع له ورقتي، إلى كل هؤلاء أقول لهم:

إن طال الزمان فلم تروني فهذا جهدي فانكروني

خضير محمد

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين الذي أكرمني بإنهاء هذه الدراسة حمداً كثيراً، و الصلاة و السلام على النبي العربي الأمين محمد صلى الله عليه وسلم و على آله و صحبه أجمعين، و بعد:

فإنه من دواعي سروري و امتناني في البداية أن أتوجه بالشكر و التقدير إلى أستاذي

ومشرفي الفاضل على سعة صدره و صبره و على ما منحي من نصح و إرشاد الأستاذ الدكتور:
" محبوب محمد الصادق " حفظه الله و أسأل الله أن يجزيه عني خير الجزاء.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها مناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ
"ريحية غاني" و كذلك بالمناقش الأستاذ المحترم " ميموني مراد "

كما أتقدم بالشكر و التقدير لجميع الأساتذة الكرام في جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي، و كل من كانت له بصمة أو فكرة وضعها معي في هذه المذكرة.

كما أتقدم بالشكر إلى من قدم لي يد العون الأستاذ: " ريحية غاني " أسأل الله أن يغمره بالصحة والعافية والحياة السعيدة .

و أسأل الله أن يتقبل مني هذا الجهد و يجعله خالصاً لوجهه الكريم و سلطانه القدير، و أن ينفعنا به و المسلمين و أن يهدينا إلى سواء السبيل

و الحمد لله رب العالمين.

خضير محمد

الفهرس

I	قائمة الأشكال
III	قائمة الجداول
IV	قائمة الرموز
6	مقدمة عامة

☆ الجزء النظري ☆

الفصل 01: لمحة عامة حول بنية البروفسكيت و البراونمليريت

9	1-I- لمحة عامة حول بنية البروفسكيت
9	1-1-I- مقدمة
9	2-1-I- بنية البروفسكيت
9	1-2-1-I- نبذة تاريخية
10	2-2-1-I- وصف بنية البروفسكيت
11	3-2-1-I- أنواع بنية البروفسكيتية
11	3-1-I- المشتقات البروفسكيتية
12	2-I- لمحة عامة حول بنية البراونمليريت
12	1-2-I- بنية البراونمليريت
12	1-1-2-I- نبذة تاريخية
12	2-1-2-I- وصف بنية البراونمليريت
13	2-2-I- تطبيقات مركبات البراونمليريت
13	1-2-2-I- خلايا الوقود
13	2-2-2-I- تعريف خلية الأكسيد الصلب
14	3-2-2-I- مبدأ العمل
15	3-I- المعنى العام للنقل الايوني (الموصلية الايونية) أيونات الأكسجين (O^{2-})
16	الخلاصة

الفصل 02: انعراج الأشعة السينية في البلورات

18	1-II- ماهية الأشعة السينية
18	1-1-II- الأشعة السينية تاريخيا
18	2-1-II- طبيعتها
19	3-1-II- خصائص الأشعة السينية
19	4-1-II- مبدأ توليد الأشعة X
20	2-II- طرق إنتاج الأشعة السينية (طريقة أنبوب كوليدج "Coolidge")

21-1-2-II الطيف المستمر
21-2-2-II الطيف المميز
23-3-II انعراج الأشعة السينية على المساحيق
23-1-3-II مفهوم الانعراج
24-2-3-II مفهوم المسحوق
24-3-3-II المستويات البلورية
24-4-3-II قرائن ميلر
25-5-3-II لمحة بسيطة عن الشبكة البلورية
26-6-3-II مبدأ انعراج (حيود) الأشعة X
27-7-3-II جهاز الانعراج
28-4-II الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية
28-1-4-II الانعراج من البلورات الأحادية
28-1-1-4-II طريقة لاوي La méthode de Laue
29-2-1-4-II طريقة البلورة الدوارة La méthode du cristal tournant
29-2-4-II طريقة الانعراج من المساحيق (متعددات البلورات)
30-1-2-4-II طريقة ديبيي و شيرر La méthode Debye-Scherrer
31-2-2-4-II جهاز الانعراج الآلي
31-3-4-II كاشفات الأشعة السينية
31-1-3-4-II الشاشة الفلورية
31-2-3-4-II الأغشية الفوتوغرافية
32-4-4-II عدادات الأشعة السينية
32-1-4-4-II العدادات الغازية
32-1-1-4-4-II عداد جيجر Geiger
32-2-1-4-4-II العداد التناسبي
33-2-4-4-II العداد الوميضي
33-5-4-II كيفية الحصول على النتائج
35خلاصة

☆ الجزء العملي ☆

الفصل 03: تحضير و دراسة المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$

38-1-III مقدمة
38-2-III طريقة تحضير العينة
38-1-2-III طريقة الانحلال الصلب التقليدي (Solution solide)
39-2-2-III طريقة المحلول السائل (Sol-Gel)
40-3-III دراسة مسحوق المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ بواسطة انعراج الأشعة السينية
40-1-3-III تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي
40-1-1-3-III مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة للمركب المدروس
43-2-3-III معالجة البيانات
43-1-2-3-III تحسين البيانات بطريقة Rietveld
46-2-2-3-III وصف البنية البلورية للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$

54	الخلاصة
56	خلاصة عامة
57	قائمة المراجع
61	ملحق

قائمة الأشكال

- الشكل 1.I: خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X_2 10
- الشكل 2.I: تمثيل لبنية البروفسكيت ABO_3 10
- الشكل 3.I: المشتقات البروفسكيتية 11
- الشكل 4.I: بنية البراونلميريت مع توضيح أماكن عبور أيونات (O^{2-}) 12
- الشكل 5.I: الزمر الفضائية الممكنة للبراونلميريت 13
- الشكل 6.I: أشكال بطارية أكسيد الصلب 14
- الشكل 7.I: تمثيل تخطيطي لخلية عنصرية من نوع SOFC 14
- الشكل 1.II: الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية 19
- الشكل 2.II: رسم تخطيطي لأنبوب كوليدج 20
- الشكل 3.II: توضيح مصدر الطيف المستمر 21
- الشكل 4.II: الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية 22
- الشكل 5.II: طيف الأشعة السينية 22
- الشكل 6.II: اتحاد الطور (تداخل بناء) 23
- الشكل 7.II: عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام) 23
- الشكل 8.II: المستويات البلورية 24
- الشكل 9.II: نقاط تقاطع مستوي بلوري مع المحاور البلورية لشبكة بلورية تعامدية 25
- الشكل 10.II: الأنواع الأربعة عشر لشبكات البلورية وفق براهيه 26
- الشكل 11.II: قانون براغ 27
- الشكل 12.II: رسم تمثيلي لجهاز الانعراج (T مصدر الأشعة X، S العينة، C الكاشف، O المحور الذي تدور حوله العينة و الكاشف) 27
- الشكل 13.II: رسم توضيحي لتجربة لاوي 28
- الشكل 14.II: رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة 29
- الشكل 15.II: التوجيه الأفضل للحبيبات 30
- الشكل 16.II: رسم توضيحي لطريقة ديبياي شيرر 30
- الشكل 17.II: مخطط وظيفي لجهاز الانعراج الآلي من المسحوق 31
- الشكل 18.II: مبدأ عمل عداد جيجر 32
- الشكل 19.II: رسم توضيحي لبيان الانعراج لعدة مستويات حيث كل قمة تمثل مستوي 33
- الشكل 20.II: رسم يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة و المسافات الشبكية d المحسوبة 34
- الشكل 1.III: مراحل تحضير العينة لمسحوق المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ 39
- الشكل 2.III: جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop 40
- الشكل 3.III: مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الحضرة بطريقة المحلول السائل عند $800^\circ C$ ، $1000^\circ C$ ، $1200^\circ C$ و طريقة المحلول الصلب عند $1200^\circ C$ 41
- الشكل 4.III: مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بطريقة المحلول الصلب عند $1200^\circ C$ 41

- 42 الشكل III.5: مخطط انعراج الأشعة السينية للعينه المحضرة بطريقة الانحلال السائل عند 800°C
- 43 الشكل III.6: توضيح حالة عدم الترتيب الديناميكي في الزمرة Imma لبنية البراونمليريت.....
- 45 الشكل III.7: مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة المحلول السائل.....
- 46 الشكل III.8: مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....
- 49 الشكل III.9: مسقط للبنية البلورية في المستويات (bc)، (ac)، (ab) وفي مظهر جانبي لهذه البنية على الترتيب.....
- 50 الشكل III.10: كيفية ارتباط المجسمات رباعية وثمانية الأوجه داخل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....
- 53 الشكل III.11: كيفية ارتباط المجسمات رباعية وثمانية الأوجه داخل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة Pnma.....
- 62 الشكل (2.A): بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر الجدول الدوري.....

قائمة الجداول

22	الاطوال الموجية المنبعثة من أكثر الاهداف شيوعا في مجال علم البلورات بالاشعة السينية.....	:الجدول (1.II)
44	قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة Pnma.....	:الجدول (1.III)
45	عوامل الثقة و قيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة Pnma.....	:الجدول (2.III)
46	مواقع الذرات في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.....	:الجدول (3.III)
50	المسافات البينية بالـ (Å) في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$:الجدول (4.III)
61	يبين أهم الثوابت الفيزيائية في الجملة الدولية.....	:الجدول (1.A)

قائمة الرموز

• الحروف اللاتينية

a	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å].
A	كاتيون.
b	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å].
B	كاتيون.
c	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å].
C	شبكة برافيه الممرزة الوجه c، سرعة الضوء [m/s]، الكاشف و عدد القيود المطبقة.
d_{hkl}	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية [Å].
e^-	الالكترون.
E	طاقة الفوتون [ev].
F	شبكة برافيه الممرزة الأوجه.
h	ثابت بلانك [J.s].
I	شبكة برافيه الممرزة الجسم، التيار الكهربائي وحدته [A] و شدة الفوتونات المنعرجة وحدتها [a.u].
n	عدد صحيح و يمثل رتبة الانعكاس.
N	عدد نقاط الجزء المكرر من الرسم البياني.
O	طبقات ثمانية الأسطح و هو كذلك المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف.
P	شبكة برافيه البسيطة و كذلك عدد الوسائط المعدلة.
$P(O_2)$	ضغط الأكسجين الجزئي [Pa].
R	نصف قطر الفيلم [mm]
R_{exp}	القيمة المتوقعة لعامل الوزن R_{wp} .
R_p	عامل شكل الحيود.
R_{wp}	أحد عوامل الثقة و يسمى عامل الوزن.
S	العينة و المسافة بين مركز الحلقات و أحد الأقواس [mm].
T	طبقات رباعية الأسطح و يمثل مصدر الأشعة في جهاز الانعراج.
x	الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
X	أنيون و يمثل كذلك الأشعة السينية.
Y	الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية.
Z	الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية.

Z العدد الذري.

• الحروف اليونانية

λ	الطول الموجي للأشعة السينية [Å].
ν	تردد الأمواج [Hz].
α	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية b و c [°].
β	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و c [°].
γ	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و b [°].
θ	زاوية الانعراج لبراغ [°].

• المؤشرات (الدلالات):

E	حقل كهربائي.
hkl	قرائن ميلر.
i	ذرة رقم i في الشبكة البلورية.
w_p	النمط المرجح.
exp	النمط المتوقع.

• الاختصارات

SOFC خلية الوقود ذات الأكسيد الصلب.

المقدمة العامة

المقدمة العامة

الحياة البشرية في حاجة دائمة للطاقة فهي المسير الأساسي لكل ما يقوم به الإنسان ولا يحدث أي تطور على المستوى المعيشي له من دون ما يسمى بالطاقة، فشهد هذا العالم استهلاكاً كبيراً للطاقة وخاصة الطاقة الأحفورية، وهذا ما يهدد نضوبها فضلاً على ما تخلفه من غازات سامة أدت إلى تلوث البيئة وظهور ظاهرة الاحتباس الحراري الناتجة عن ثقب الأوزون، وهو ثقب في اتساع دائم مادام هناك استخدام عالمي واسع لهذه المصادر الطاقوية [1]، لذلك وجهت وسخرت كل الجهود للحصول على حلول بديلة للطاقة نستطيع أثناءها الانتقال من الاعتماد على المصادر الأحفورية إلى الاعتماد على مصادر أكثر ديمومة وأقل تكلفة وأقل تلويثاً.

ومن بين هذه الطاقات المتجددة حاول العلماء استغلال كل من طاقة الرياح، الطاقة الشمسية وطاقة المياه... إلخ، لكن كل هذه المصادر البديلة تعاني بعض السلبيات مما جعل مجال تطبيقها محدود، فبعضها مكلف جداً، بالإضافة إلى أن بعضها الآخر يمكن تطبيقه في منطقة دون أخرى وهي خاضعة لتقلبات المناخ الجوي، وهذا ما يؤدي إلى وجود فائضاً للطاقة في فترات معينة ونقصانها في فترات أخرى [2]، الشيء الذي دفع الباحثين إلى التوجه إلى مصدر آخر بديل وغير ملوثة وبأقل الأسعار وموجود في كل مكان وفي كل وقت، فالمصدر البديل هو الهيدروجين حيث توصل العلماء إلى صنع مركبات تعتمد على الهيدروجين كوقود لها، وهي ما تسمى بخلايا الوقود، ومن بينها خلايا وقود الأكسيد الصلب

(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) [3].

فمنذ اختراع خلية الوقود من النوع SOFC والعلماء يعملون ويأملون إلى صنع خلايا ذات كفاءة عالية حيث تصل إلى 60% ، ومن أكبر العوائق هي درجة حرارة تشغيلها العالية والتي تصل إلى: 500 °C ، مما يجعلها قصيرة الحياة وتتطلب استخدام مواداً باهظة الثمن، فكل هذه الأسباب جعلت الباحثين يبحثون ويطورون مواداً لتصنيع الألكتروليت الذي يملك بنية ذو طبيعة مسامية.

إن المواد التي تدخل في تركيب إلكتروليت الخلية (SOFC) عديدة منها مركبات البراونمليريت التي هي ذات أصل يروفسكتي، وهو ما ينطبق على المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، الذي سيتم عرضه في هذا العمل من أجل دراسة القنوات المسؤولة عن نقل أيونات الأكسجين، وذلك بتقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق، والاستعانة ببرنامج يدعي بـ: Rex Powder Diffraction .

وسيتضمن بحثنا ثلاثة فصول:

ن الفصل الأول: سنخصص هذا الفصل لدراسة مركبات البراونمليريت وخصائصها الفيزيائية وتطبيقاتها (خلايا الوقود) .

ن الفصل الثاني: سيتضمن أهم التقنيات التجريبية لانعراج الأشعة السينية، ويتم التطرق فيه إلى طبيعتها وطرق إنتاجها والأطراف المميزة لها، كما سنقدم عرضاً لكيفية حدوثها والآليات التي تتحكم في هذه الظاهرة.

ن الفصل الثالث: سندرس فيه البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ بواسطة انعراج الأشعة السينية على مساحيق محضرة للمركب المدروس، ومحاكاة النتائج ببرنامج Rex Powder Diffraction ، ومقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها بنتائج سابقة وإعطاء تفسير لهذه النتائج.

الجزء النظري

الفصل الأول

لمحة عامة حول بنية

البروفسكيت والبراونميريت

1.I- لمحة عامة حول بنية البروفسكيت:

1-1-I- مقدمة:

إن خلايا وقود الأكاسيد الصلبة عبارة عن أنظمة كهروكيميائية صلبة عالية المردود تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية [4]، وأهم مكون في هذه الخلية هي الألكتروليت، ولزيادة كفاءة خلايا وقود الأكاسيد الصلبة لابد من تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها والتي تسمى بـ: الأكاسيد، وتعتبر العائلة البروفسكيتية من أفضل العائلات وهذا راجع إلى وفرة هذه المركبات وبفضل خصائصها الفيزيائية المختلفة، هي أيضاً مصدراً لبعض البنيات الأخرى كالبراونمليريت.

1-1-I-2- بنية البروفسكيت:

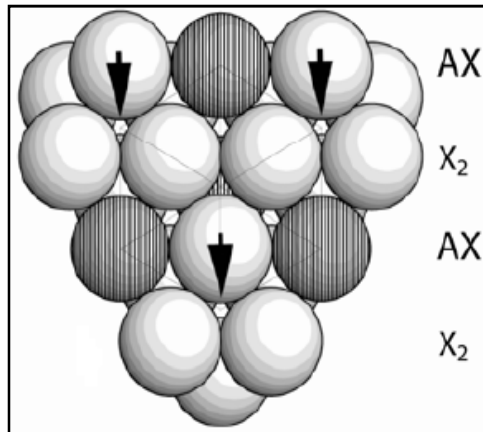
1-1-I-2-1- نبذة تاريخية:

لقد اكتشف معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم CaTiO_3 عام 1839 في جبال الأورال بروسيا من طرف العالم غوستاف روز (Gustav Rose)، وصفاته البنيوية تنتمي إلى إحدى أوسع عائلات الأكاسيد البلورية (البروفسكيت)، واكتسبت اسمها من عالم المعادن الروسي ليف ألكسيفش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski) تكريماً له.

نشر لأول مرة التركيب البلوري لبنية البروفسكيت عام 1945 بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم CaTiO_3 من طرف عالم البلورات الأيرلندي ميغاو (Megaw).

وفي النصف الثاني من القرن 20 وجد الباحثون العديد من المواد تمتلك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات، فلقد وُصفت التركيبية البنيوية لها بالصيغة الكيميائية العامة ABX_3 حيث تمثل A، B كاتيونات و X أنيون يمكن أن يكون (O^{2-} ، S^{2-} ، F^- ، Cl^- ، Br^-) يشكلان مع بعضهما صفوفاً ذات تعبئة متراسة (محكمة التراص) وتتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و X_2 كما هو موضح في الشكل (1.I).

إن هذا النوع من الأكاسيد جد مهم لأنها تملك العديد من الخصائص الهامة من الناحية التكنولوجية كالناقلية الفائقة، العزل الكهربائي، والناقلية لأيونات الأكسجين أو الهيدروجين مثلاً [5،6].



الشكل (1.I): خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X₂ [6].

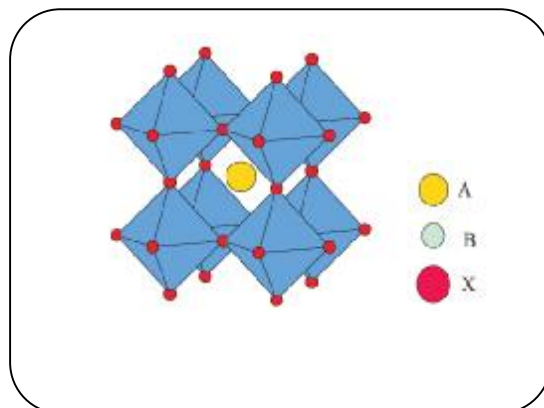
I-1-2-2- وصف بنية البروفسكيت:

يعرف البروفسكيت على أنه أي مادة لها نفس الصيغة الكيميائية للمعدن الطبيعي أكسيد كالسيوم التيتانيوم CaTiO₃، ويشير هذا المصطلح إلى مجموعة المركبات التي لها الشكل العام ABO₃ كما تتميز ببنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية Pm3 m في الحالة المثالية، وهي تضم أكبر عدد ممكن من عناصر الجدول الدوري لمندلييف A و B .

حيث: A^{+m} : كاتيون من عائلة المعادن القلوية - الترابية أو المعادن الانتقالية كاتيون؛

B⁺ⁿ : كاتيون من المعادن الانتقالية أو الترابية النادرة.

من أجل تشكيل أكسيد بنية البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي أكسيد الثنائية (A^{+m} , B⁺ⁿ) أي m و n على التوالي مساو إلى +6 وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل حجماً B⁺ⁿ في رؤوس المكعب، والأيونات O⁻² تشغل مركز الحواف، أما الكاتيون A^{+m} فيتموضع في مركز المكعب، أما فيما يخص العدد التناسقي لـ O⁻² و B⁺ⁿ فهو 6 ، وبالنسبة لـ A^{+m} فيكون 12 لأنه يتموضع في فجوة ثمانية الأسطح للمكعب كما هو موضح في الشكل (2.I) [6,7].



الشكل (2.I): تمثيل لبنية البروفسكيت ABO₃ [7].

I-1-2-3- أنواع بنية البروفسكيتية :

اعتمادا على أنواع الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين: [8]

• بنيات بروفسكيتية بسيطة:

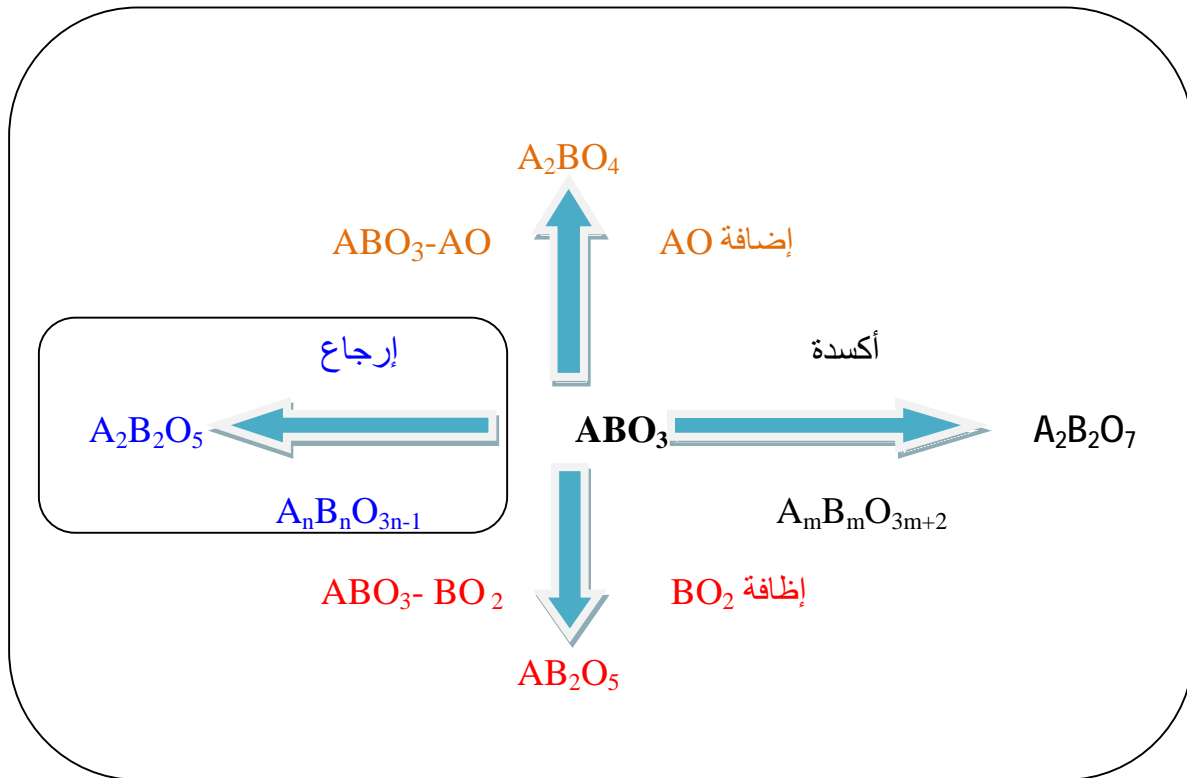
في هذه الحالة يُشغل الكاتيونان A و B من طرف نوع واحد من الذرات، مثل: $SrTiO_3$ ، $BaTiO_3$... الخ.

• بنيات بروفسكيتية معقدة:

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فإن A أو B تحتل من طرف نوعين من الذرات، مثل: $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_{0.5}$ ، $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})$... الخ.

I-1-3- المشتقات البروفسكيتية:

إن بنية البروفسكيت كغيرها من البنيات ينتج عنها العديد من الأطوار التي يمكن أن تظهر من خلال عدم التجانس في بنية البروفسكيت كما هو موضح في الشكل (3-I)، فعلى سبيل المثال يمكن الحصول على المشتقات بإضافة AO أو BO_2 فينتج عنهما الطور A_2BO_4 أو AB_2O_5 على التوالي، كما أن أكسدة البروفسكيت تعطي المركب $A_2B_2O_7$ ، و أما إرجاعه فتنبتق عنه البنية $A_2B_2O_5$ التي تسمى بالبراونمليريت (Brounmillerite).



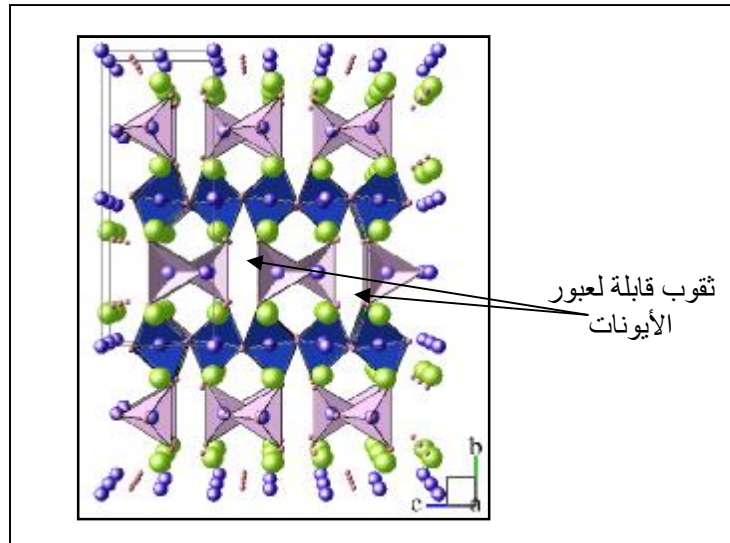
الشكل (3-I): المشتقات البروفسكيتية [13].

2-I- لمحة عامة حول بنية البراونمليريت:**1-2-I- بنية البراونمليريت:****1-1-2-I- نبذة تاريخية:**

وسميت بنية البراونمليريت بهذا الاسم نسبة إلى العالم براونملير (Brownmiller) الذي اكتشفها في عام 1928م برفقة العالمين هانسن (Hansen) و بوق (Bogue) عندما قاما بأول دراسة على المركبات التالية: $4CaO$ ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، حيث تمكنا من إثبات أن الهيكل العام للبراونمليريت هو $A_2B_2O_5$.

2-1-2-I- وصف بنية البراونمليريت:

إن مركبات البراونمليريت المنبثقة عن البنية البروفسكيتية (بعد المعالجة الحرارية) تتميز بناقلية أيونية عالية ونقية عند $P(O_2)$ ضعيف وعند درجات حرارة معتدلة، وبإزالة 3/1 ذرات الأوكسجين في كل طبقة من ثماني الأوجه ($0k0$) في الخطوط الموازية للمحور c من بنية البروفسكيت ABO_3 نتحصل على بنية البراونمليريت من نوع $A_2B_2O_5$ ، لتنتج ثغرات التي تشكل قنوات ذات بعد واحد من الهجرة لنشر الأيونات في طبقات رباعي السطوح، يمكن أن تساهم إلى حد كبير في نقل أيونات الأوكسجين [9].



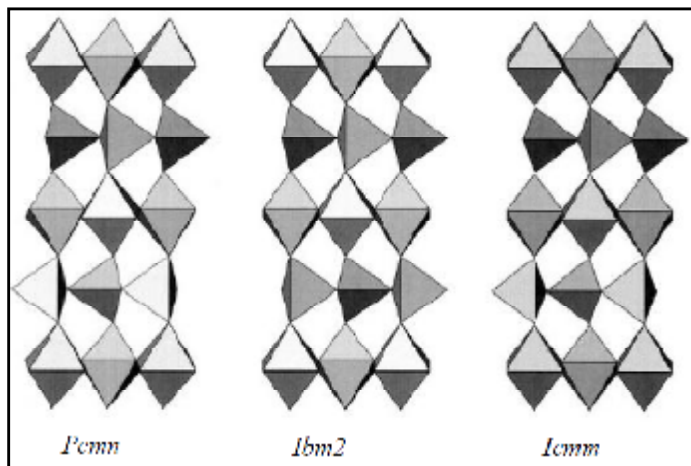
الشكل (4.I): بنية البراونمليريت مع توضيح أماكن عبور أيونات (O^{2-}) [10].

من خلال الشكل (4.I) نلاحظ أن البنية البلورية للمركبات البراونمليريت يتكوّن من تناوب طبقات رباعيات الأسطح BO_4 (يرمز لها بالرمز T) و ثمانيةات الأسطح BO_6 (يرمز لها بالرمز O) بالتوازي على طول المحور b.

إن الدراسات الأولى في علم البلورات بواسطة انعراج الأشعة السينية التي حققت من طرف العالم برتوت (Bertaut) على بلورة أحادية للمركب $CaFeO_{2.5}$ لقيت غموضا في إيجاد الحلول البنيوية،

وباستعمال الطريقة الإحصائية حددت هذه الأخيرة و أثبتت أنها تحقق الشرط $h+k+l=2n+1$ أي أنها تنتمي إلى شبكة برافي من النوع P (والزمرة الفضائية هي Pnma).

من جهة أخرى حققت دراسات بنيوية للمركبات المتماثلة $\text{SrFeO}_{2.5}$ ، $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{2.5}$ ، $\text{CaFeO}_{2.5}$ ، $\text{SrMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ و $\text{BaInO}_{2.5}$ التي تم دراستها بواسطة انعراج النيوترونات لأنها التقنية الأكثر حساسية لذرات الأكسجين، وتعطي وصف أكثر دقة لتسلسل رباعيات الأسطح BO_4 ، وكل هذه الأبحاث أثبتت أن أطوار البراونمليريت يمكن أن تتبلور في أحد المجموعات الفضائية Imma ، Pnma أو I2mb كما هو موضح في الشكل (5.I) أدناه.



الشكل (5.I): الزمر الفضائية الممكنة للبراونمليريت [12].

I-2-2-2- تطبيقات مركبات البراونمليريت:

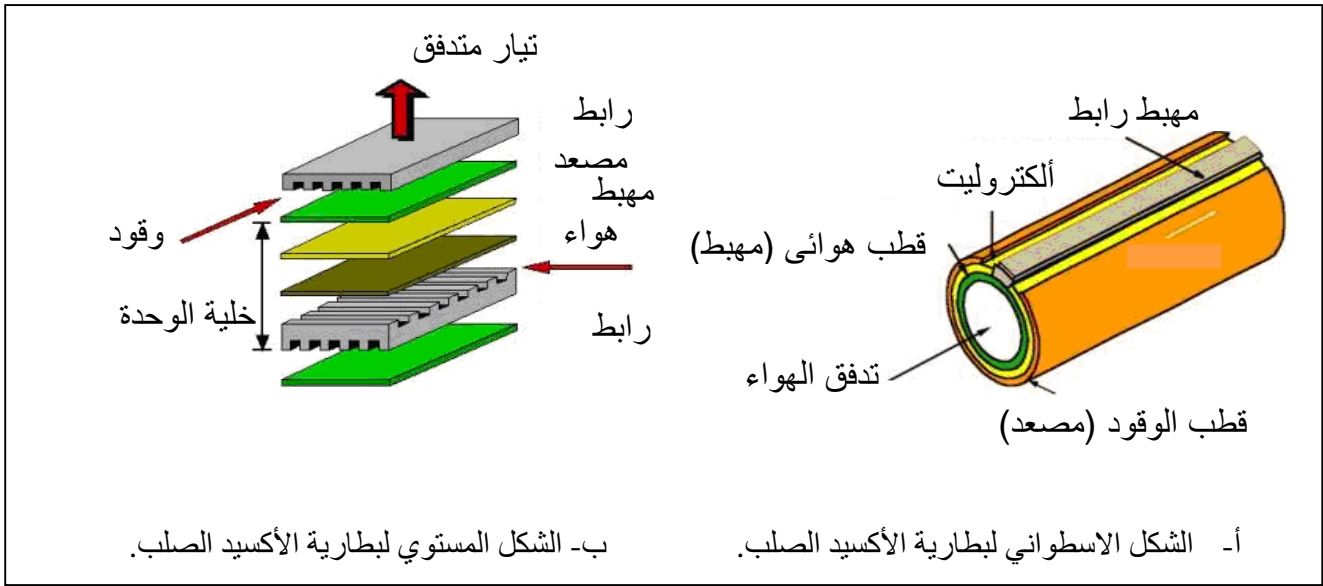
I-2-2-2-1- خلايا الوقود:

من أهم أنواع خلايا الوقود نذكر خلية الأكسيد الصلب (SOFC) التي ألكتروليتها مصنوع خضوصا من مركبات تسمح بالنقل الأيوني .

I-2-2-2-2- تعريف خلية الأكسيد الصلب:

هي عبارة عن أنظمة كهروكيميائية صلبة ذات مردود عالي و خالية تقريبا من مشاكل التآكل الناجم عن استخدام المحاليل المائية، تعمل في درجات حرارة عالية جدا ابتداء من 500C° تسمح بالحصول على موصلية أيونية كافية لتوليد للطاقة (الإنتاج المتزامن للكهرباء والحرارة القابلة للاستخدام).

وتمتاز هذه الخلية بأنها تعتمد الكتروليت الصلب الناقل لأيونات الأوكسجين O^{-2} المتكوّن من مركبات سيراميكية قوية غير مسامية، وبهذا يمكن تصنيع الخلية بأي شكل يراد لها (أنظر الشكل (6.I)) [13،1] .

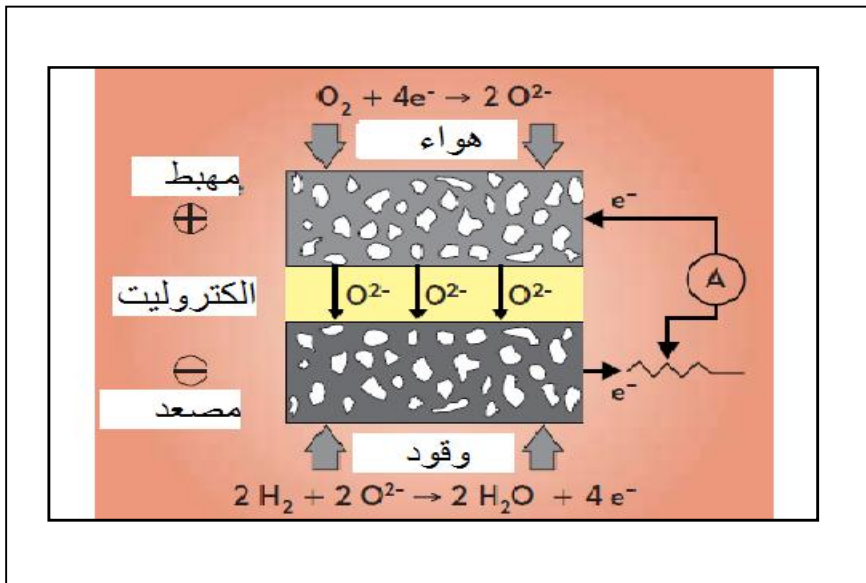


أ- الشكل الاسطواني لبطارية الأكسيد الصلب. ب- الشكل المستوي لبطارية الأكسيد الصلب.

الشكل (6.I): أشكال بطارية أكسيد الصلب [1].

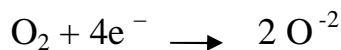
3-2-2-I- مبدأ العمل:

يوضح الشكل الموالي طريقة عمل خلية الوقود من النوع خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC):

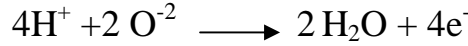


الشكل (7.I): تمثيل تخطيطي لخلية عنصرية من نوع SOFC [14]

ولا يتم تنشيط السيراميك المستخدم في تصنيع الخلايا أيونياً أو كهربائياً حتى تصل إلى درجة حرارة مرتفعة جداً ($\sim 500^\circ C$)، وكما هو موضح في الشكل يحصل إرجاع جزيئات الأكسجين إلى أيونات الأكسجين عند المهبط وفق المعادلة الكيميائية التالية:



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



وتعيد الكرة نفسها عند دخول الإلكترونات إلى المهبط مرة أخرى [1، 15].

I-3- المعنى العام للنقل الأيوني (الموصلية الأيونية) أيونات الأكسجين (O^{2-}):

تعتبر هذه الظاهرة خاصة مهمة للمواد الصلبة حيث يحدث فيها تدفق للتيار من خلال حركة أيونات الأكسيد عبر الشبكة البلورية نتيجة قفزها بتنشيط حراري من موقع معين داخل الشبكة إلى موقع آخر مع انجراف مفروض في اتجاه الحقل الكهربائي، وبالتالي تعتمد الموصلية الأيونية على شدة الحرارة، ولكن في درجات الحرارة العالية يمكن أن تكون قريبة من $1S.cm^{-1}$ وهي تضاهي قيم الناقلية الأيونية الموجودة في الكتروليت السائل، ولهذا السبب تعمل خلايا SOFC في درجات حرارة عالية جدا بغية توفير هذه الناقلية. فمن الواضح أنه لا بد أن تحوي بلورة الأكسيد الصلب على مواقع غير مشغولة مساوية لتلك التي تحتلها أيونات الأكسجين في الشبكة.

إن المواد التي تحتل ناقلية أيونية للأكسجين يجب أن تكون لها بنية بلورية غير عادية للغاية مع مواقع الأكسجين المحتملة جزئياً [31]، وكما أشرنا من قبل تم اكتشاف مركبات البراونميريت التي يندرج ضمنها المركب $Ca_{0.7} Sr_{0.3} FeO_{2.5}$ والتي تمتاز بناقلية أيونية جيدة في درجات حرارة معتدلة، هذه المركبات تستعمل في صنع الكتروليت خلايا و قود الأكسيد الصلب.

إن الجدل القائم هنا هو كيفية مرور أيونات الأكسجين عبر الشبكة البلورية لهذه المركبات، ولكن هناك ثلاثة احتمالات أكثر وضوحاً وتأييداً من طرف أصحاب الاختصاص لتفسير الظاهرة ألا وهي :

أ- الاحتمال الأول:

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

ب- الاحتمال الثاني:

إمكانية النقل الأيوني داخل البنية البلورية من خلال الفجوات الموجودة بين الحبيبات أي حدود الحبيبات (Les joints de grains) [4].

ج- الاحتمال الثالث :

لا وجود لقنوات، ويتم الانتقال عند ارتفاع درجة الحرارة، وينتقل أيون الأكسجين الأول ليصطدم بأيون أكسجين أخريطرده ويأخذ مكانه وهكذا إلى أن يخرج أيون الأكسجين الأخير و يكون بذلك قد تم النقل الأيوني [38].

خلاصة :

نظراً لأهمية الطاقة في عصرنا فإنه تم استحداث بنيات تسمح بناقلية أيونية جيدة من بنية البروفسكيت، مما أتاح الفرصة لاكتشاف العديد من المركبات من بين هذه البنيات المستحدثة بنية البراونمليريت التي تدخل في صنع الكتروليت خلايا الوقود التي بقي استعمالها جد محدود لما تعانيه من عدة مشاكل منها درجة حرارة التشغيل العالية، وعدم استقرارها الكيميائي فضلاً عن التكلفة الباهظة لمواد الربط ، ولحد الساعة مازال هذا الموضوع قيد البحث.

الفصل الثاني

انعراج الأشعة السينية في
البلورات

II-1-1- ماهية الأشعة السينية:**II-1-1-1- الأشعة السينية تاريخيا:**

في عام 1895 قام أستاذ الفيزياء " ويلهالم رونتنغن Wilhelm Rontgen " في فورتسبورغ في ألمانيا بتجربته التاريخية التي كان يسعى من ورائها إلى دراسة الأشعة المهبطية ومعرفة طبيعتها (الفلورة) وقام بتغطية الأنبوبة بالورق الأسود، واستطاعت عينا رونتنغن بشيء من الدهشة رؤية لوحة معدنية موجودة على مسافة غير بعيدة من أنبوبة، وقد أصبحت شديدة اللمعان، واستنتج بأن الأنبوبة تبعث إشعاعا غير مرئي اخترقت الأجسام، وسماها بالأشعة X [16].

أعطى له هذا الاكتشاف العلمي شهرة كبيرة، فتطورت الأبحاث حول استعمال هذه الأشعة، حيث كانت أولى تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات، وهذا نظرا لما تحمله الأشعة السينية من خصائص فقصر طول الموجة الذي يوازي تقريبا قطر الذرة من ناحية، والمسافة بين الذرات المتواجدة في المادة الصلبة من ناحية أخرى، وأصبح بإمكان العلماء والمجربين تحديد كل الأبعاد التي تتعلق بالبلورات من أبعاده زوايا وزمر فضائية... الخ بعدما كان ذلك غير متاح إلا شكليا فقط. وفي عام 1912 قدم " فون لاوي (VAN LAUE) " مقالة بعنوان: "طريقة جديدة لتحليل المواد الكيميائية" [17]، وأشار هنا إلى أن: "... كل مادة بلورية تعطي نمطا، ودائما نفس المادة البلورية تعطي نفس النمط، وفي خليط من المواد تنتج كل واحدة نمطها بشكل مستقل عن الآخرين"، إذن فبواسطة هذه التقنية يمكن معرفة العديد من البنيات البلورية للمواد الصلبة المجهولة والتي نحتاجها في مختلف الاستثمارات الصناعية، فهي تساعد على حل بعض المشاكل التي نعرضنا كما هو الحال في مشكل نقل ايونات الأوكسجين في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$.

II-1-2- طبيعتها:

الأشعة السينية هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تكون محصورة بين الأشعة غاما العالية الطاقة وفوق البنفسجية الأقل طاقة (الشكل II-1)، بالتالي فهي أشعة غير مرئية ترددها كبير وطول موجاتها صغير ويعبر عنه بالانغستروم (Å) يتراوح بين 0.1 Å و 100 Å هذه الحدود ليست دقيقة فهي تختلف باختلاف طريقة إنتاجها أي ما يعادل مجال طاقي من 0.1Kev إلى 100 Kev و تجدر الملاحظة إلى أن كل ما قيل حول ازدواجية طبيعة الضوء (موجية و جسيمية) يبقى صحيحا في ميدان الأشعة السينية [18]، حيث تعطى الطاقة E بـ:

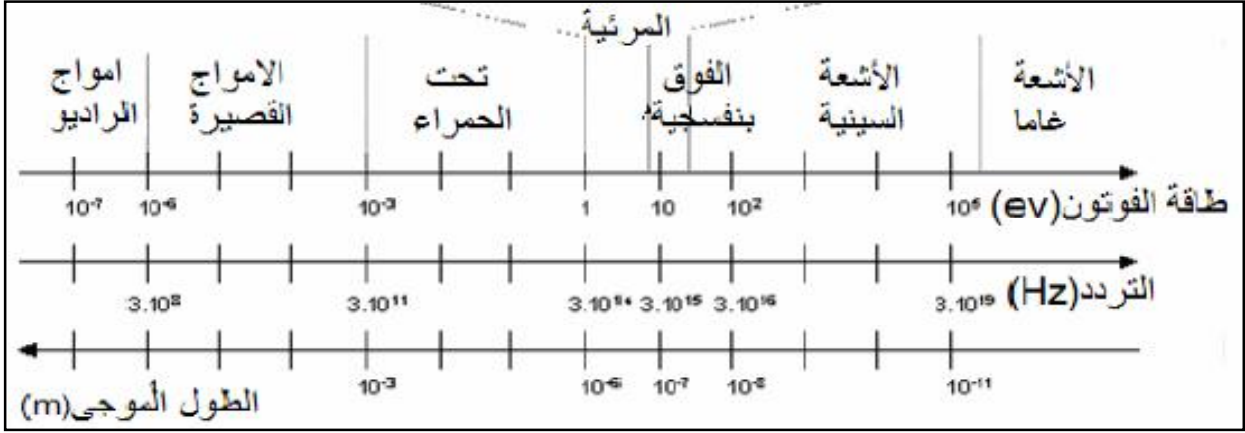
$$E = \frac{hc}{(\lambda)m} \quad (1. II)$$

حيث : $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s , $c = 3 \times 10^8$ m/s ثابت بلانك.

بالتعويض في العلاقة السابقة نجد:

$$E = \frac{12398}{(\lambda)\text{Å}} \quad (2. II)$$

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين: 0.5 \AA إلى: 2.5 \AA [18].



الشكل (1.II) : الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية [18].

II-1-3- خصائص الأشعة السينية [16]:

للأشعة السينية عدة خصائص نذكر منها:

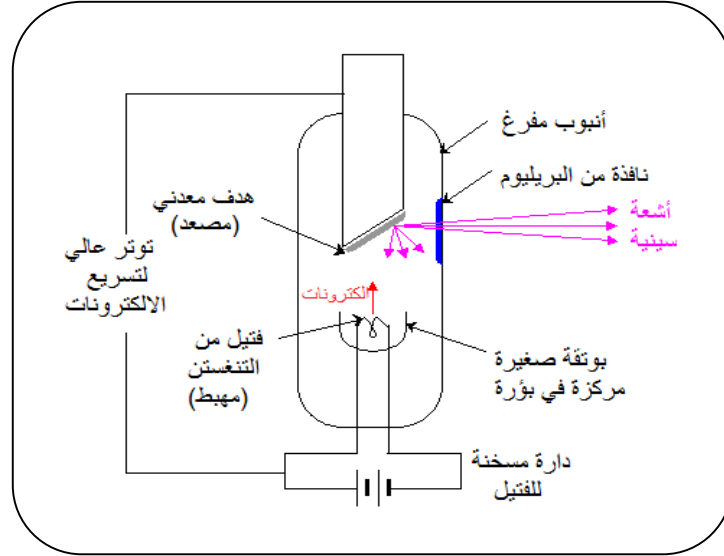
- تسير في خطوط مستقيمة؛
- ليست مشحونة لذا لا تتأثر بالمجالات الكهربائية أو المغناطيسية.
- موجات مستعرضة إذ يمكن استقطابها باستطارتها من عديد من المواد.
- تؤثر على أفلام التصوير وتتسبب في اسوداد مستحلبات التصوير الضوئي.
- تحدث تغيرات بيولوجية في جسم الإنسان.
- لها تأثير ضوئي كيميائي.
- تسبب فلورة أو فسفرة بعض الأجسام، ويعتمد على هذه الظاهرة في شاشات التنظير والشاشات الداعمة التي تكون على تماس مع أفلام التصوير الشعاعي.
- لها القدرة على التأيين وتؤدي إلى تأيين الغازات التي تعبرها.

II-1-4- مبدأ توليد الأشعة x :

تتولد الأشعة السينية من قصف هدف معين بالكاترونات ذات طاقة من 10 إلى 50 Kev، حيث تنتج في أنبوية زجاجية مفرغة من الهواء لتجنب تفاعل هذا الأخير مع الالكترونات، تحتوي على مصعد ومهبط اللذان يشكلان قلب جهاز إنتاج الأشعة السينية، بالإضافة إلى نافذة مصنوعة من البريليوم الذي يعتبر شفافاً للأشعة السينية [18].

II-2- طرق إنتاج الأشعة السينية (طريقة أنبوب كوليدج "Coolidge"):

يسمى الجهاز المسؤول عن إنتاج الأشعة السينية بـ: أنبوب كوليدج، وهو على اسم الشخص الذي قام بتصنيعه كما هو موضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.II) : رسم تخطيطي لأنبوب كوليدج [18].

وهو أنبوب مفرغ من الهواء يحوي الكترودين:

§ مهبط :

وهو عبارة عن سلك مصنوع من مادة التنغستن، يتم تسخين المهبط عن طريق تيار كهربائي، ويمكننا تغيير شدة التيار للحصول على درجة حرارة تسمح بالحصول على مستوى معين من الانبعاث الإلكتروني الذي يحدد بدوره مستوى تيار الأنبوبة [18].

§ مصعد :

يمثل الهدف المعدني الذي يحمل داخل الأنبوب العادي و من أجل سلامة الأنبوبة وكفاءة عملها نختار جهد الفتيل سالباً بالنسبة لجهد المصعد (جهد موجب) مقداره من الرتبة 10 إلى 50 Kev ، كما أن معظم القدرة الكهربائية تتحول إلى طاقة حرارية قد تؤدي إلى انصهار مادة المصعد و تدميره، ولهذا كان من الواجب تدوير المصعد حتى تتوزع الحرارة عليه، ويبرد الهدف بواسطة أنابيب دقيقة يمر خلالها ماء التبريد [18,19].

§ نوافذ المرشحات :

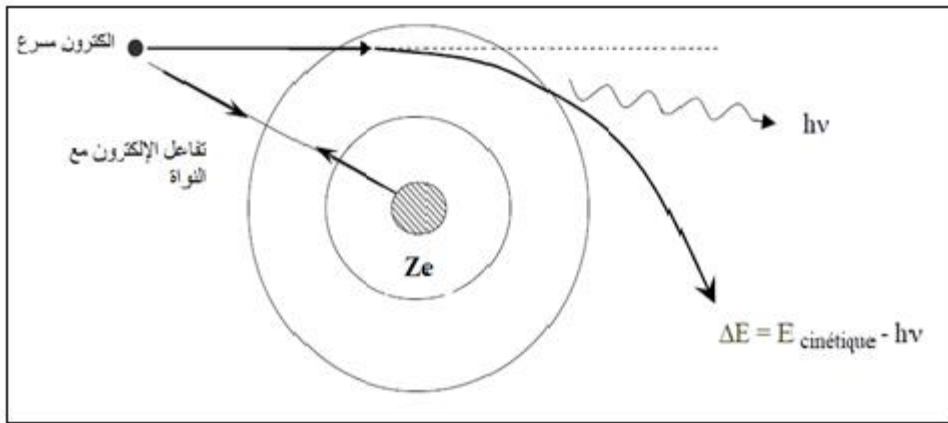
تسمح المرشحات باستبعاد بعض الأطوال الموجية والسماح لبعض الآخر، بالإضافة إلى بوتقة صغيرة مركزة للإلكترونات في بؤرة تحوي المهبط (انظر الشكل 2.II).

تتولد الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون تم تسريعه (تجليله) في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة معدنية (المصعد) فتنبعث الأشعة السينية حسب الآليتين التاليتين:

- كبح الإلكترونات من طرف ذرات الهدف ينشأ عنها إشعاع مستمر يسمى أيضا بإشعاع الكبح.
- تملك الإلكترونات المسرعة طاقة كافية لإثارة بعض ذرات الهدف فتضطرب طبقاتها الإلكترونية الداخلية، هذه الذرات المثارة تصدر أشعة سينية لترجع إلى الحالة الأساسية و يسمى هذا الانبعاث بالإشعاع المميز لأنه يتعلق بتركيب مادة المصدر [3].

إذن فيمكن أن نستنتج بأن للأشعة X طيفين مختلفين، الطيف المستمر والطيف المميز.

II-2-1- الطيف المستمر:



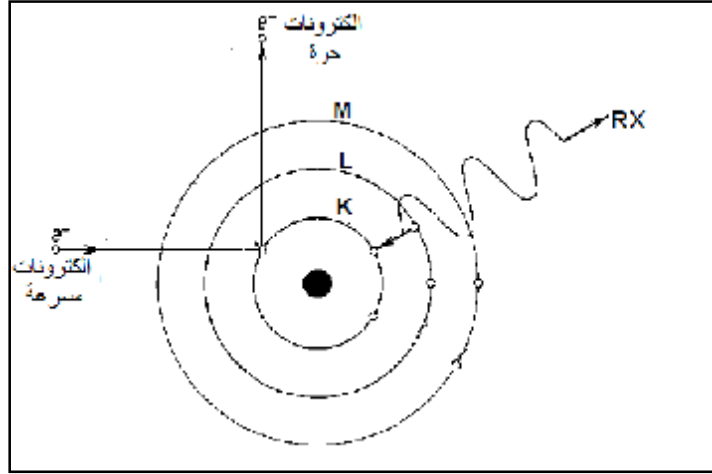
الشكل (3.II) : توضيح مصدر الطيف المستمر [20].

لقد سمي مصدر هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسي بإشعاع الكبح وهو ما يحدث للإلكترونات المكونة للحزمة الساقطة على المصدر حيث أنها تعاني من حدوث تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات الهدف كما هو في الشكل (3.II)، أما بالنسبة للانقطاع المفاجئ لهذا الطيف عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو يعود إلى التحول الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة.

حيث إن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر تعتمد على العدد الذري لمادة المصدر، لذا يستخدم في الغالب مصدر من عنصر ذي عدد ذري (Z) كبير ويطبق عليه فرق كمون مرتفع [21].

II-2-3- الطيف المميز:

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطي لأنه يميز مادة المصدر وهو ناتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات طاقتها الذرية. حيث يكون لحزمة الإلكترونات المسرعة ما يكفي من الطاقة لجعل الإلكترونات التي تشغل المدارات الداخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى (الشكل 4.II)، ويحدث بعد ذلك أن تعود تلك الإلكترونات إلى الحالة المستقرة، يصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة ويشمل هذا الطيف المميز للأشعة السينية مجموعة من الخطوط تسمى بسلسلة من الحروف K, L, M... الخ، تأخذ أطوال موجية محددة وخاصة بكل عنصر [3].

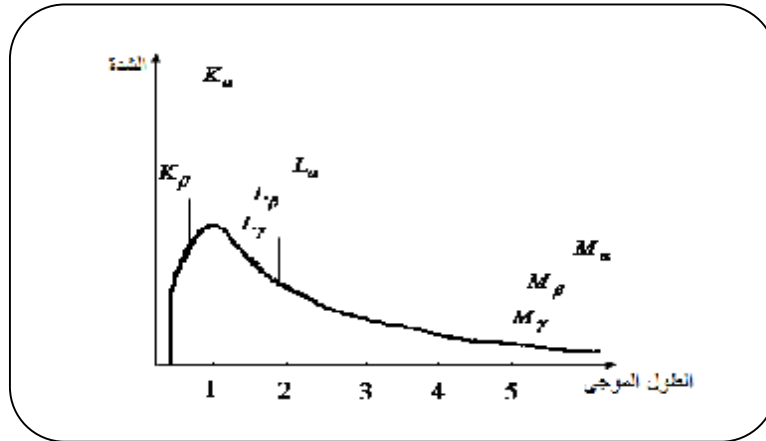


الشكل (4.II): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية [20].

الجدول (1): الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعاً في مجال علم البلورات بالأشعة السينية [22]

المصعد (الهدف)		الطول الموجي Å			الجهد المشرفي V	
	Z	$K_{\alpha_2} - K_{\alpha_1}$	K_{β}	K limit	/volt	
Chromium	الكروم	24	2.2935 - 2.2896	2.0848	2.070	5950
Iron	الحديد	26	1.9399 - 1.9360	1.7565	1.743	7100
Cobalt	الكوبالت	27	1.7928 - 1.7889	1.6208	1.608	7700
Nickel	النيكل	28	1.6616 - 1.6578	1.5001	1.488	8300
Copper	النحاس	29	1.5443 - 1.5406	1.3922	1.380	9000
Molybdenum	الموليبدنم	42	0.7135 - 0.7093	0.6323	0.6198	20000
Tungsten	التنجستن	74	0.2138 - 0.2090	0.1844	0.1783	69500

والشكل (5.II) يوضح التوزيع الطيفي للأشعة السينية المكون من الطيفين المميز والمستمر.



الشكل (5.II): طيف الأشعة السينية [3].

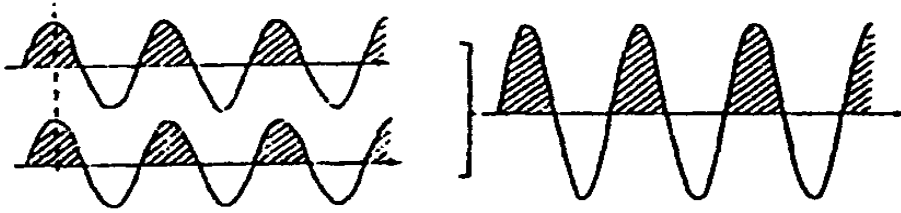
II-3- انعراج الأشعة السينية على المساحيق:

نعلم أنه يمكن رؤية الأشياء عن طريق المستقبل الضوئي (العين المجردة) وذلك في وجود الضوء المرئي، وإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية [27].

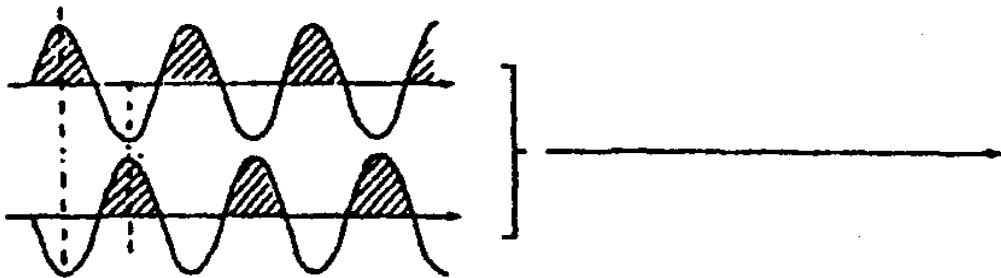
II-3-1- مفهوم الانعراج:

إن الانعراج أو الحيود هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، وأبسط 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 شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي طول الموجي واحد أو مضاعف له فإن التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة

(الشكل 6.II)، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة (الشكل 7.II) [22].



الشكل (6.II): اتحاد الطور (تداخل بناء) [22].



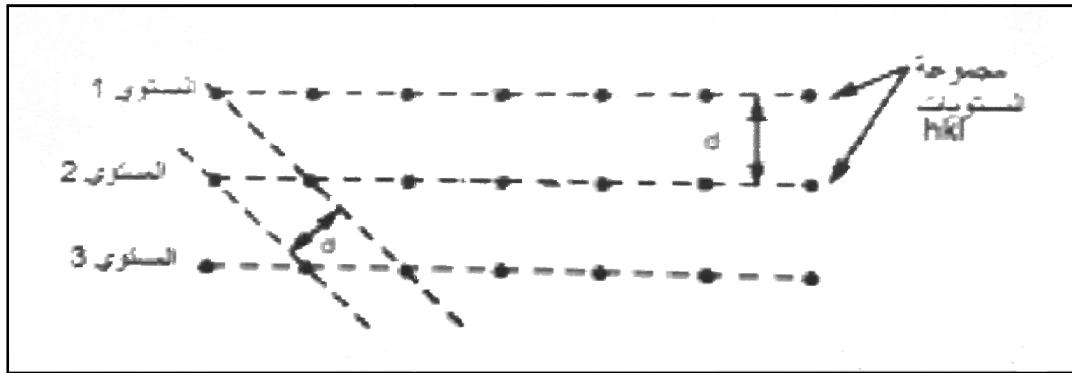
الشكل (7.II): عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام) [22].

II-3-2- مفهوم المسحوق :

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

II-3-3- المستويات البلورية:

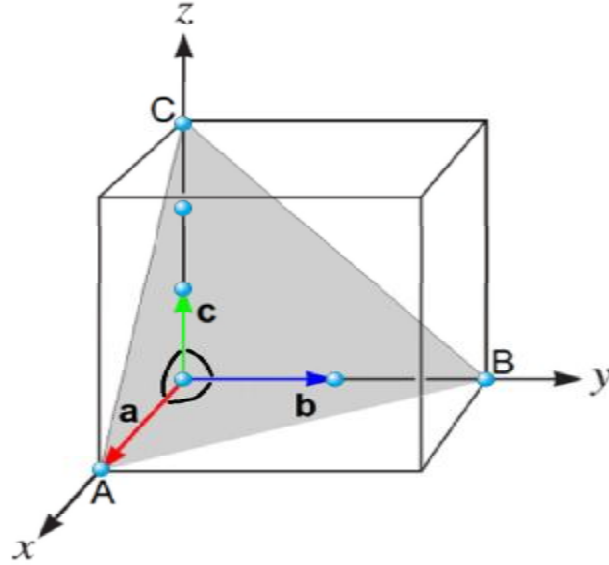
تنظم الذرات في البلورة على ثلاثة اتجاهات، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة متساوية و الشكل (8.II) يوضح ذلك.



الشكل (8.II): المستويات البلورية [19].

II-3-4- قرائن ميلر :

إن المحاور البلورية هي تلك المحاور المنطبقة على الأشعة الأولية للشبكة البلورية (a ، b ، c) وتكون في نفس الوقت أشعة أولية لهذه المحاور والزوايا بين هذه المحاور هي: (α ، β ، γ) وهذه الزوايا ليست بالضرورة قائمة، يمكن تحديد المستويات البلورية بإحداثيات نصطلح عليها بقرائن ميلر، وتكتب على الصورة (h k l) والشكل (9.II) يوضح كمثال المستوى البلوري المحدد بقرائن ميلر (632).

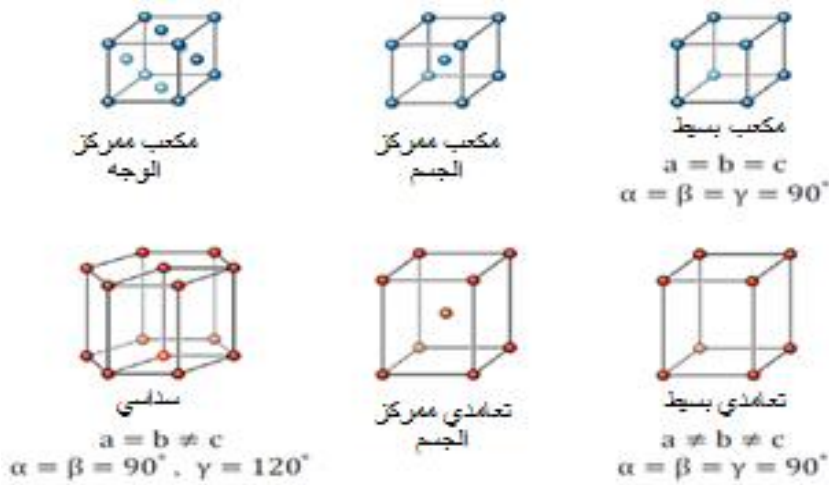


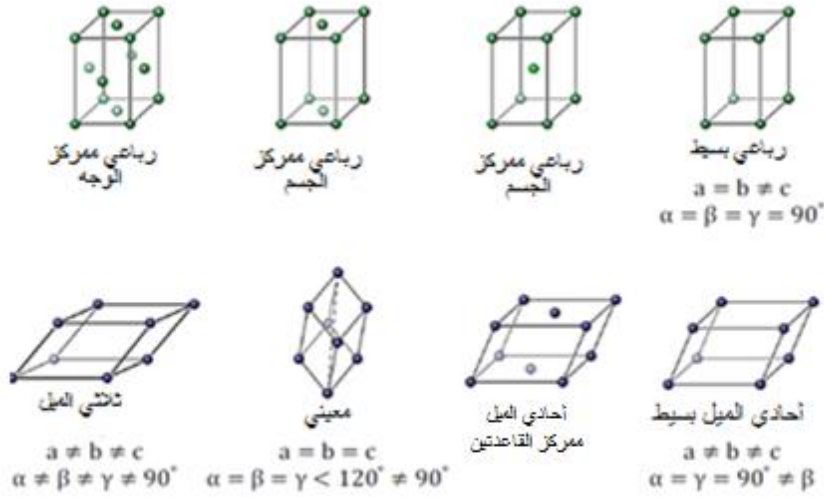
الشكل (9.II): نقاط تقاطع مستوي بلوري مع المحاور البلورية لشبكة بلورية تعامدية [24].

II-3-5- لمححة بسيطة عن الشبكة البلورية:

بدأت دراسة الخواص الفيزيائية للحالة الصلبة في ضوء مفاهيم الفيزياء الذرية مباشرة بعد اكتشاف انعراج الأشعة السينية على البلورات، حيث بينت النتائج التجريبية بصورة واضحة أن البلورة تتشكل من ترتيب دوري للذرات وهذا ما جعل الفيزيائيون يهتمون بالنماذج البلورية و تصنيف البلورات حسب خلية الوحدة (Unit Cell).

ويقصد بخلية الوحدة أبسط تركيبية إذا ما تكررت في الاتجاهات الثلاثة و فق متجهات الوحدة لكل منها تكونت البلورة، حيث برهن عالم البلورات الفرنسي برافيه أنه لا توجد سوى أربعة عشر نوعا من الشبكات البلورية هي :





الشكل (10.II): الأنواع الأربعة عشر لشبكات البلورية وفق براهيه [24].

II-3-6- مبدأ انعراج (حيود) الأشعة X:

عندما يسقط الإشعاع على بلورة يتبعثر، ويحدث الانعراج إذا كان الطول الموجي لهذا الإشعاع مماثل للتباعد الذري في البلورة، وتبعثر هذا الإشعاع يؤدي إلى مجموعة من الحزم المنعرجة التي تحتوي على المعلومات للهندسة المميزة لهذه البلورة، وقد تمكن العالم براغ Bragg من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه انعراج الأشعة السينية و استنتاج قانون براغ على أساس الفرق في المسار بين الشعاعين: a ، b الذي يساوي مضاعف للطول الموجي (الشكل 11.II)، ويمكن التعبير عليه بالعلاقة التالية:

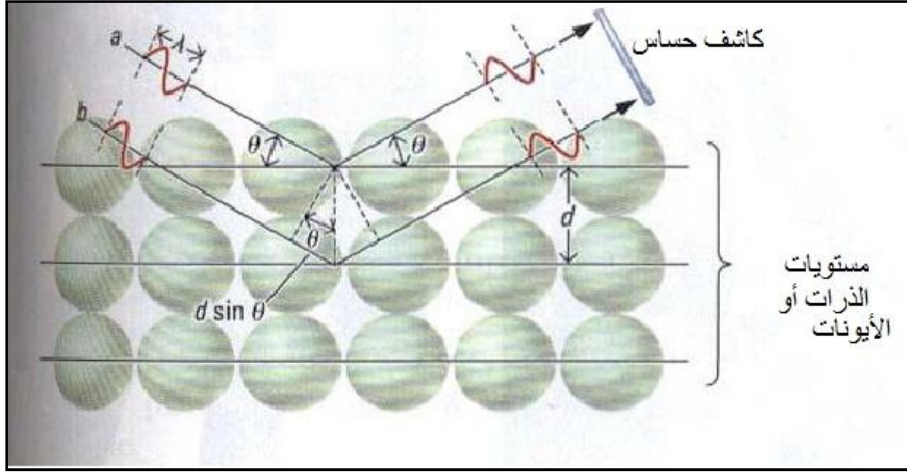
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.II)$$

حيث: n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

θ : زاوية سقوط الأشعة وتسمى بزاوية براغ.

λ : طول الموجة.

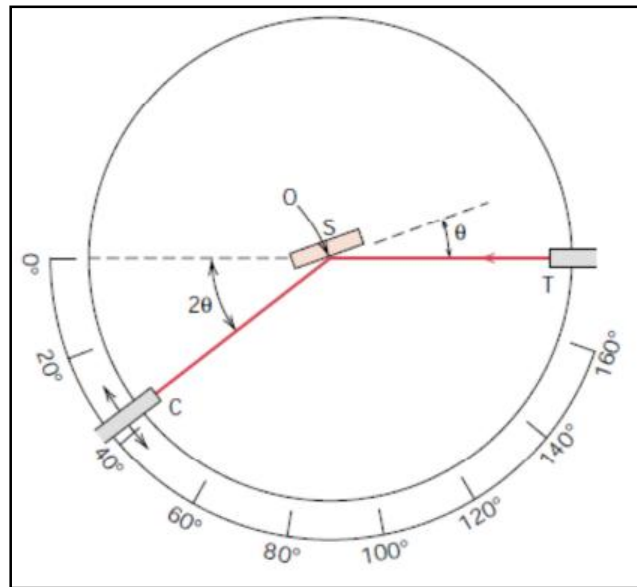
من علاقة براغ السابقة، لحدوث انعكاسات براغ لابد أن يتحقق شرطا أساسيا هو: $\lambda \leq 2d$ ، وهذا ما يفسر عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري .



الشكل (11.II): قانون براغ [24].

II-3-7- جهاز الانعراج:

يتكون جهاز الانعراج بصفة عامة من أجزاء عدة وهي مصدر للأشعة X ، جهاز للحصول على شعاع أولي، حامل للعينة، ووحدة للكشف وإجراء عملية العد لقياس شدة الأشعة المنعكسة من العينة، ومن الضروري أيضا وجود وحدة لقياس الزوايا (المنقل أو غونيو متر goniometer) وذلك لقياس تموضع الشعاع الساقط والعينة واتجاه أشعة الانعراج. ويكون الجهاز مزود بمكشاف للأشعة يلتقط الأشعة المنعكسة (الشكل 12.II) [25].



الشكل (12.II): رسم تمثيلي لجهاز الانعراج (T مصدر الأشعة X ، S العينة، C الكاشف، O المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف) [25].

II-4- الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية:

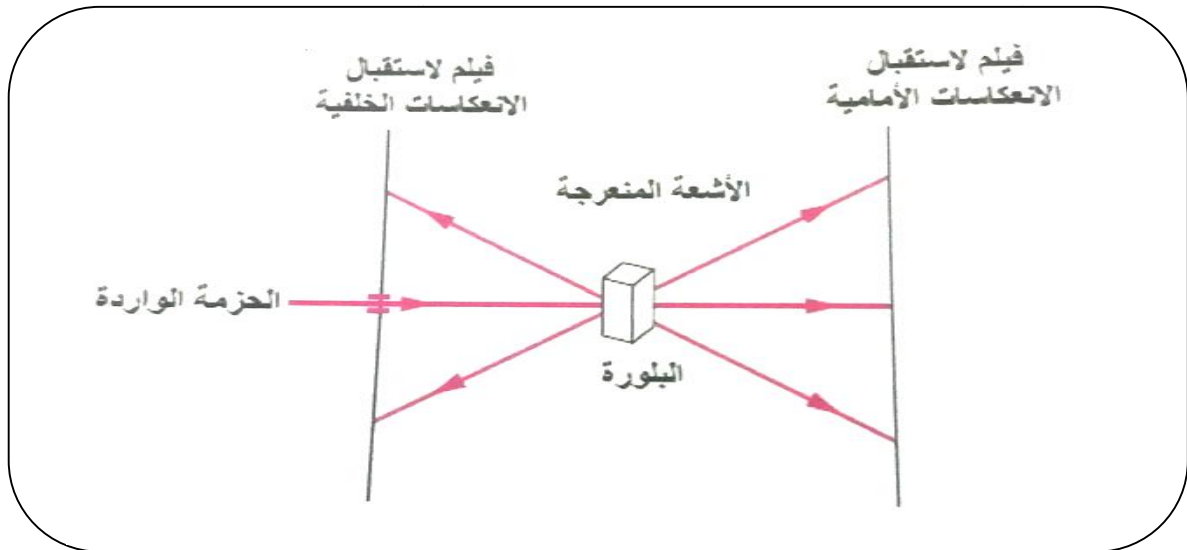
من المعروف أنه توجد طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة، وأيضا على طبيعة المعلومات المراد نيلها .

II-4-1- الانعراج من البلورات الأحادية:

يقصد بالبلورة الأحادية هي البلورة التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي انقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية) نستعمل طريقة لاوي في هذه الحالة.

II-4-1-1- طريقة لاوي Laue : La méthode de Laue

في هذه الطريقة تسقط حزمة من الأشعة السينية المستمرة (متعددة الطول الموجي) على بلورة أحادية ثابتة قد لا تزيد أبعادها على مليمترا واحدا، تنتقي البلورة حينئذ الموجات التي تحقق تداخلا بناء للأشعة المنعكسة من المستويات الذرية، فصور لاوي تستخدم غالبا في الكشف عن الاتجاهات البلورية وتوضيح تناظر بلورة بالنسبة للأشعة الساقطة (الشكل (II.13)[26].

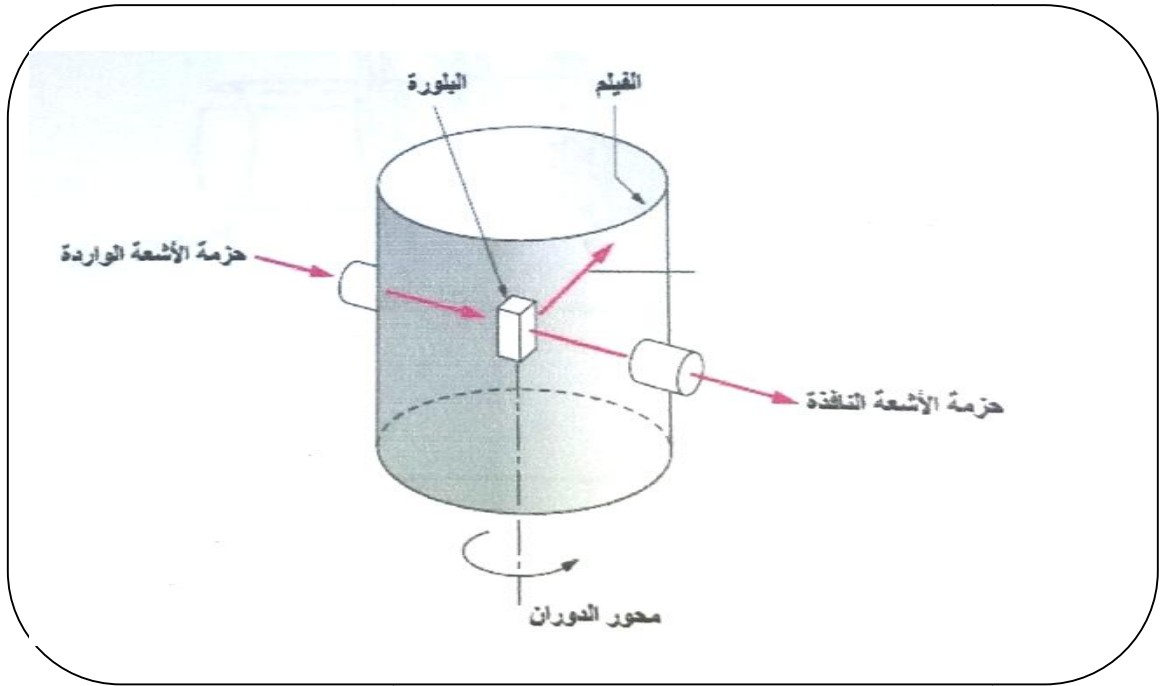


الشكل (II.13): رسم توضيحي لتجربة لاوي [26].

II-4-1-2 - طريقة البلورة الدوارة : La méthode du cristal tournant

في هذه الطريقة تدور بلورة أحادية حول محورها داخل فيلم اسطواني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X وحيدة اللون ذات الطول الموجي λ .

إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير الزاوية بين المستويات البلورية وحزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ التي تحقق قانون براغ (انظر الشكل II.14).

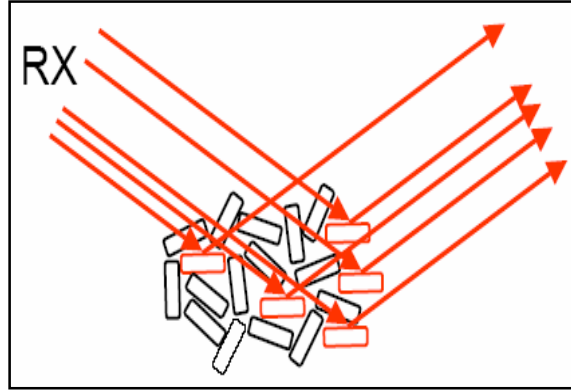


الشكل (II.14): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة [26].

II-4-2- طريقة الانعراج من المساحيق (متعددات البلورات):

يصعب إيجاد بعض المواد على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على شكل مسحوق.

يمكن اعتبار الانعراج من المساحيق من أكثر الأساليب شيوعاً عندما يتم سحق المواد إلى مسحوق ناعم وهو أمر ممكن دائماً تقريباً، والحصول على معلومات مفيدة من انعراج الأشعة السينية يتطلب القدرة على التحكم وقياس العلاقات الزاوية بين الأشعة الواردة والمنعرجة، ونظراً للطول الموجي الثابت والاتجاه العشوائي للمستويات البلورية تكون كل مستويات الانعراج متاحة (انظر الشكل II.15).



الشكل (15.II): التوجيه الأفضل للحبيبات [21].

وهناك عدة تركيبات هندسية مختلفة تعتمد في مبدأ عملها على تصوير انعراج المواد (مسحوق) ومن بينها تلك المتوفرة في طريقة ديبياي شيرر، وجهاز الانعراج الآلي [21].

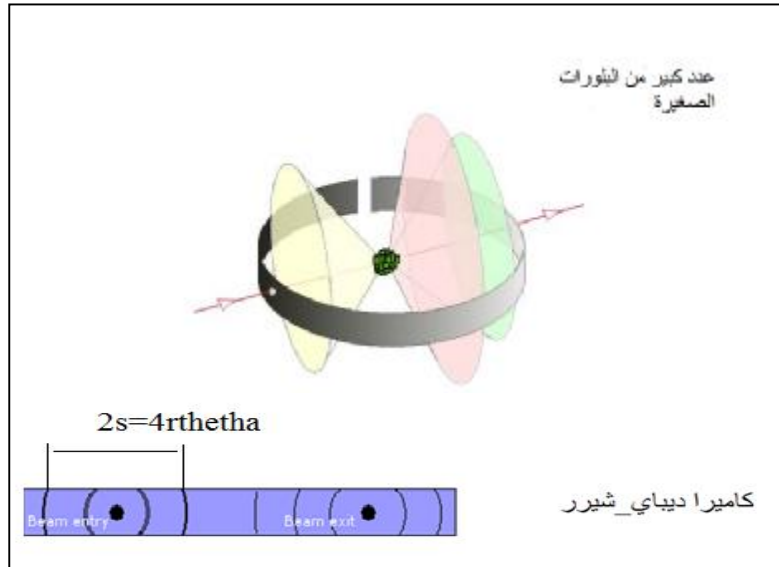
1-2-4-II- طريقة ديبياي و شيرر La méthode de Debye-Scherrer :

تعتمد هذه الطريقة على تركيب بسيط وذلك بوضع فيلم على شكل شريط في غرفة ديبياي- شيرر، حيث توضع العينة على محور الكاميرا ويتم توجيه الشعاع الساقط عموديا على المسحوق، فتشكل الأشعة المنعكسة من المستوي (hkl) مخروطا يقطع شريحة الفيلم في خطوط بنصف زاوية 2θ ، وتظهر على شكل حلقات متحدة المركز كل منها هو مسافة شبكية (انظر الشكل 16.II) تحسب بالطريقة التالية:

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

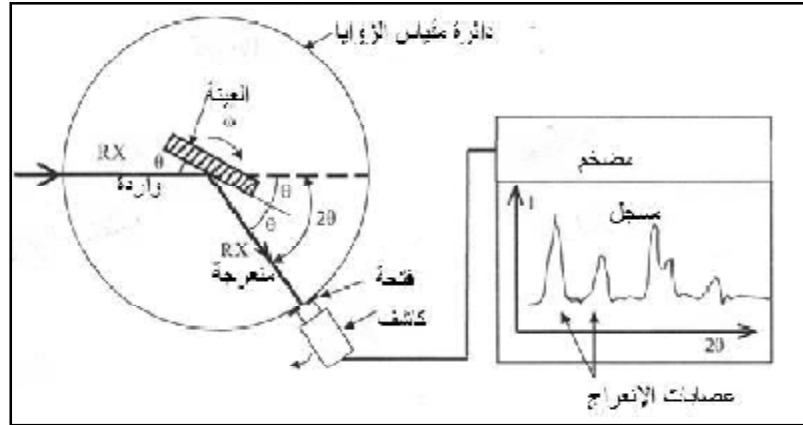
$$2\theta = \frac{S}{R} \quad (4.II)$$

وبمعرفة طول موجة الأشعة λ نقوم بتطبيق قانون براغ لنجد المسافة الشبكية d [21,27].



الشكل (16.II): رسم توضيحي لطريقة ديبياي شيرر [27].

II-2-4-2- جهاز الانعراج الآلي:



الشكل (II-17): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج الآلي من المسحوق [19].

مبدأ عمل هذا الجهاز هو نفسه مبدأ عمل الطريقة السابقة (طريقة ديبيي شرار) يشمل هذا التركيب أنبوبة لإنتاج الأشعة X أحادية الطول الموجي، كاشف الأشعة ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، حيث يكون دوران هذا الأخير مصحوبا أوتوماتيكيا بدوران العينة حول محور عمودي على مستوى الرسم. أي أنه لما يدور الكاشف بزاوية معينة فإن العينة تدور بنصف تلك الزاوية. عند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكوّن أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها و بقياس شدة الإشعاع I بدلالة الزاوية 2θ المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة. تسمى المنحنيات المتحصل عليها بمخططات انعراج (Diffractogrammes) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة الزاوية 2θ (I, d_{hkl}) أو ($I, 2\theta$)، حيث تتم عملية القياس بواسطة عداد خاص [19].

II-3-4-3- كاشفات الأشعة السينية:

II-1-3-4-1- الشاشة الفلورية

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين المجردة إلا أنه يمكن جعلها ترى بالعين المجردة وذلك بفضل "ظاهرة الفلورية"، فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك ZnS فإن هذه الأخيرة تصدر ضوءا مرئيا، تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عملية ضبط الأجهزة [22].

II-2-3-4-2- الأغشية الفوتوغرافية :

تستخدم لتحديد مواقع وشدة الخطوط في أنماط الانعراج، وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة AgBr، فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة Ag^+ إلى ذرة فضة متعادلة، فتكون صورة دائمة لنمط الانعراج في المستحلب [22].

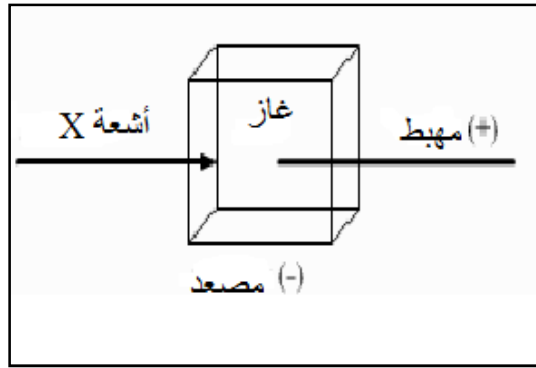
II-4-4-4- عدادات الأشعة السينية:

وتستخدم العدادات في كواشف الإشعاعات بصفة عامة، فهي عنصر مهم يتم من خلاله قياس مقادير خاصة للتعبير عن عدد فوتونات الأشعة، تصنف العدادات إلى عدة أنواع، يمكن أن نذكر منها:

II-1-4-4-1- العدادات الغازية:**II-1-1-4-4-1- عداد جيجر Geiger :**

يطبق فرق جهد بين المهبط والمصعد، وبالتالي ينشأ مجال كهربائي شديد في محيط القطب الموجب يدخل فوتون الأشعة السينية لعلبة العداد فيصطدم بذرة من الغاز الخامل (غاز الخامل (Ar, Xe)، ويقوم بتأيينها، وبالتالي يحرر إلكترون وهذا الأخير يسرع بواسطة المجال الكهربائي، ثم يأتي تأيين ذرة من مادة السلك المكون للقطب الموجب وتحرير إلكترون جديد (انظر الشكل II.18).

يمكن للإلكترون المحرر خلال دورته أن يأيّن ذرة أخرى في المهبط، ويتسبب الحقل الكهربائي في ظاهرة تسريع (تجيل) هذه الظاهرة، إذن في تفريغ كهربائي بين القطبين، إذن كل فوتون X يتسبب في تفريغ كهربائي، وبالتالي يكفي أن نقوم بحساب عدد التفريغات في هذا العداد [28].



الشكل (II.18): مبدأ عمل عداد جيجر [28].

II-2-1-4-4-2- العداد التناسبي:

يتكون هذا النوع من العدادات من اسطوانة ناقلة تحوي غاز، ومبدأ عمله هو نفس مبدأ عداد جيجر ولكن فرق الجهد المطبق في هذه الحالة يكون ضعيفا (1000-4000V).

إن الإلكترون المحرر من ذرة الغاز المتأين لا يملك ما يكفي من الطاقة لتأيين ذرة من ذرات المادة المكونة للقطب الموجب (المهبط)، بل نقوم ببساطة بقياس الشحنة الكهربائية المسجلة من طرف المهبط والتي هي متناسبة مع عدد فوتونات الأشعة X [28،29].

II-4-4-2- العداد الوميضي:

في هذا النوع من العدادات تحول طاقة الفوتون إلى طاقة كهربائية خلال عمليتين :

- العملية الأولى:

يتحول فيها فوتون الأشعة السينية إلى فوتون مرئي (العملية الفوسفورية)، وذلك حين يخترق مادة وماض كبلورة يوديد الصوديوم NaI والتي يتم جمع الفوتونات X عليها، وتثار الكترونات المادة تحت تأثير هذه الفوتونات، وعند رجوعها للحالة الأساسية تقوم بعملية انبعاث لإشعاع تفلور في المجال المرئي.

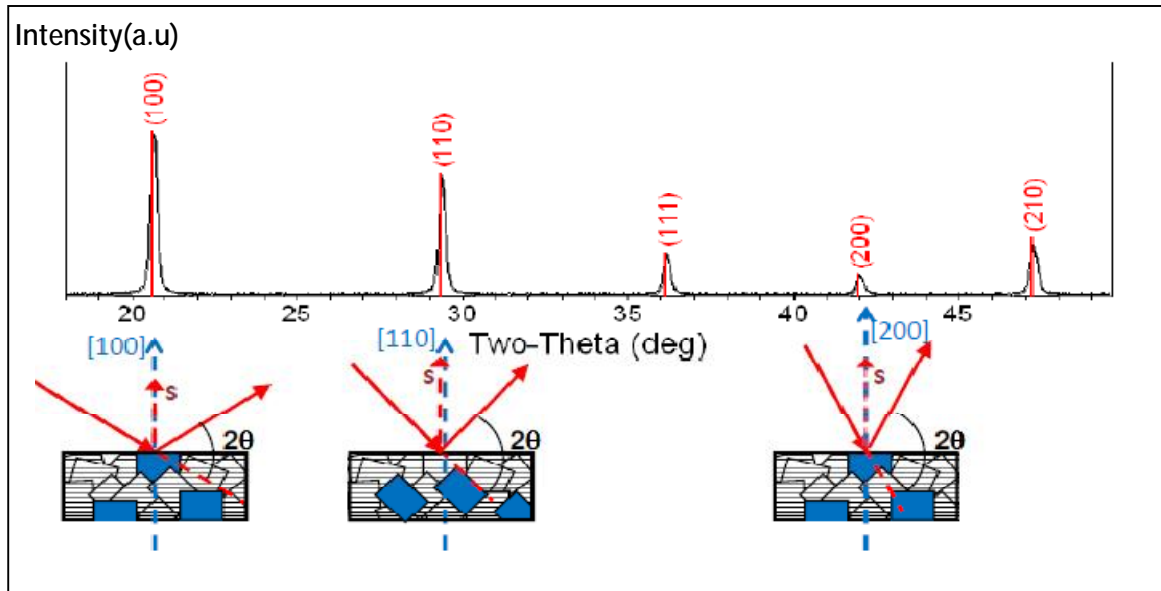
- العملية الثانية

في هذه العملية تحول طاقة الفوتون المرئي إلى طاقة كهربائية بواسطة ما يسمى المضاعف الضوئي الذي يضخم الإشارة الكهربائية، ويتمتع المضاعف الضوئي باستجابة سريعة، كما أنه سهل الضبط .

عمليا، من أجل القياسات الكمية نستخدم العدادات التناسبية أو العداد الوميض، ويستخدم عداد جيجر أساسا للكشف عن الإشعاع [28،29].

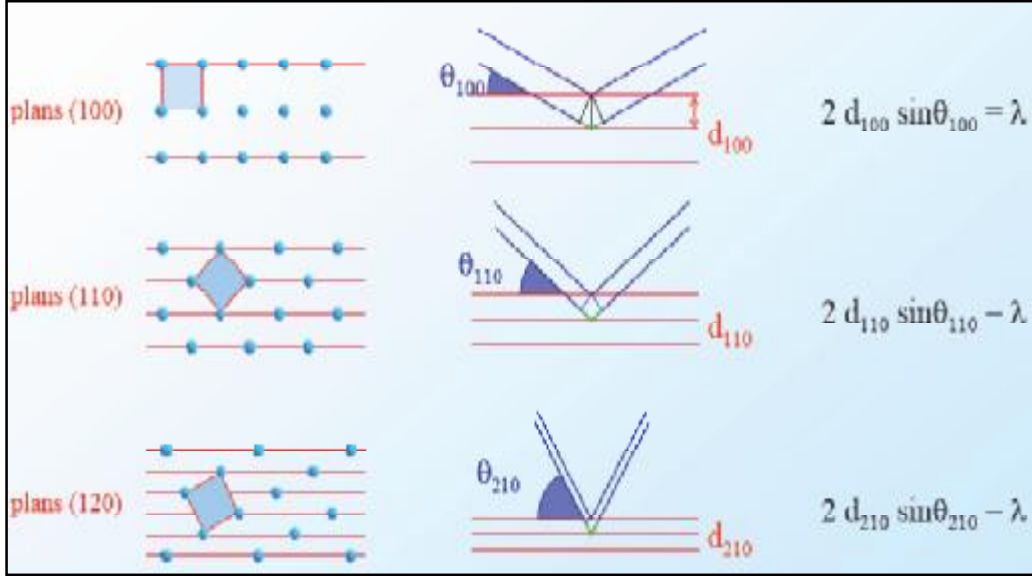
II-4-5- كيفية الحصول على النتائج:

إن تأثير موضع قمم الانعراج في البيان هو الخطوة الأساسية عند العمل مع طول موجي معروف، وأن كل قمة في البيان أي كل حلقة من حلقات الانعراج تمثل المستوي البلوري الذي حدث فيه انعكاس (أي تحقق فيه قانون براغ).



الشكل (19.II): رسم توضيحي لبيان الانعراج لعدة مستويات حيث كل قمة تمثل مستوي [30].

وبالتالي فمن قانون براغ نستخرج d_{hkl} لكل مستوي، ومن ثم نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a, b, c)، وبالتالي تحديد الزمر الفضائية (عناصر التناظر)، حيث أنه كلما غيرنا اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} كما هو موضح في الشكل (20.II).



الشكل (20.II) : رسم يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة [31].

خلاصة :

إن من أهم الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعيتها أحادية البلورة والمسحوق هي طريقة انعراج الأشعة السينية، لذلك حاولنا في هذا الفصل الإلمام بكل ما يخص هذه التقنية، بداية بطبيعتها وطريقة إنتاجها والأطياف المميزة لها، وصولاً إلى نظرية ومبدأ انعراجها على البلورات وعلى المساحيق التي تعتمد على قانون براغ، فتعرضنا إلى مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية للانعراج.

سنقوم في الفصل الموالي باستخدام برنامج المحاكاة " Rex- Powder diffraction " على مخطط الانعراج المتحصل عليه من العينة للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ من أجل تحديد البنية البلورية له و من ثم دراسة النقل الأيوني فيه.

الجزء العظمي

الفصل الثالث

تحضير ودراسة المركب



III. تحضير عينات من المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$

1.III- مقدمة:

تعتبر ظاهرة انعراج الأشعة السينية من أهم التقنيات التجريبية الأكثر استخداما في العالم لتحديد البنيات البلورية لمختلف المركبات الكيميائية و هذا ما يؤدي إلى تسهيل و تمكين العلماء والباحثين من دراسة الخواص الفيزيائية للمواد من أجل إيجاد حلول للعوائق التي تقف أمام استخدامها في مختلف المجالات.

إن أكثرية المواد الصلبة المتبلورة يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية فالعمل في هذا الميدان يعتبر غير مجدي في ضل طرق التحضير المعروفة حاليا، وكذلك يعتبر مكلف جدا.

لقد ساهم التقدم التكنولوجي والصناعي في تطوير أجهزة الانعراج الآلية وبرامج محاكاة النتائج التجريبية، ومن بين هذه البرامج نذكر برنامج [32]Fullprof، [33]GSAS وبرنامج "Rex Powder diffraction" [34] الذي سيتم استخدامه في هذا الفصل لدراسة البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ بالاعتماد على طريقة Rietveld لتحسين البيانات.

وعلى ضوء نتائج التحسين أصبح من السهل الحصول على الوسائط الشبكية للبلورات والأطوار التي يتشكل منها بالإضافة إلى حجم البلورات الذي يُمكن من تحديد درجة تبلور المادة، وبالتالي تفسير وفهم الخواص الفيزيائية كخاصية النقل الأيوني التي تعتبر هدف هذه الدراسة.

وبغية تحقيق هدف الدراسة ألا وهو تفسير ظاهرة النقل الأيوني للأنيونات O^{2-} في المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، لابد أن نتطرق أولا إلى عملية تحضير عينة على شكل مسحوق بطريقتي المحلول الصلب التقليدية والمحلول الهلامي (Sol-Gel).

من أجل دراسة المركب تم تعريضه للأشعة السينية، فتحصلنا على بيانات تم معالجتها وسنعرض النتائج التي توصلنا إليها في هذا الفصل، ثم لننتقل بعد ذلك لمحاولة دراسة وتفسير ظاهرة النقل الأيوني في المركب المدروس.

III-2- طريقة تحضير العينة:

لقد قمنا بتحضير عدة عينات من المركب المراد دراسته بطريقتين هما :

- طريقة المحلول الصلب (solution solide).

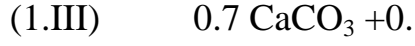
- طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel).

III-2-1- طريقة الانحلال الصلب التقليدية (Solution solide):

قصد تحضير عينة للمركب ذو الصيغة العامة $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ على شكل مسحوق، نقوم بخلط كميات متكافئة من الأكاسيد التالية: CaCO_3 (Aldrich, 98%) و SrCO_3 (Aldrich, 99,9%) و Fe_2O_3 (ELwataria Scientific products, 99%) ، ثم يطحن جميعها في هاون، ويتم تكليس الخليط بوضعه في

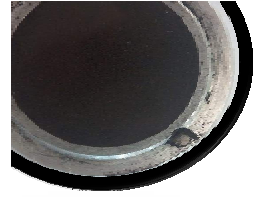
سير ودراسة المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$

ن من جديد كما هو مبين في الشكل (1.III)،



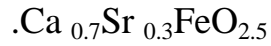
تعاد العملية

عدة مرات



الشكل النهائي للـ

سحق الأكاسيد بواسطة هاون

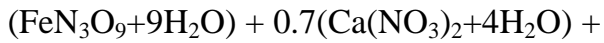


رد الطاقة الصحراوية LEVRES.

(F)، $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O})$ و $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

ق مخلاط مغناطيسي.

يد السيتريك قطرة قطرة حتى الوصول إلى



م إلى أربعة أجزاء متساوية ثم توضع في 1300°C .

III-3- دراسة مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ بواسطة انعراج الأشعة السينية:**III-3-1- تسجيل البيانات باستخدام جهاز الانعراج الآلي:**

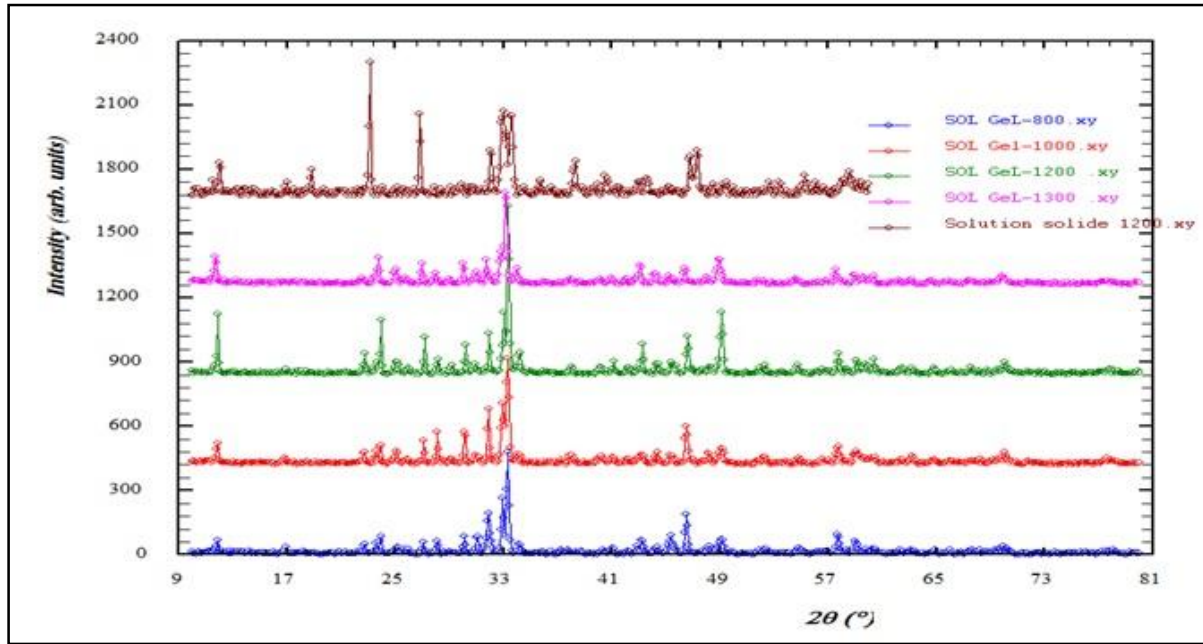
من أجل الحصول على مخطط الانعراج التجريبي للمركب المدروس، نقوم بوضع كمية من مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ والمحضر مسبقا بطريقتين (طريقة المحلول الصلب و طريقة المحلول السائل) في جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop ذو تركيبة $2\theta - \theta$ (انظر الشكل 2.III)، حيث يتم تسليط حزمة أشعة سينية خاصة بالنحاس K_{α} أحادية الطول الموجي (أحادية اللون) $\lambda_{K_{\alpha}} = 1.5418 \text{ \AA}$ على المسحوق، فتتخرج من خلاله، ثم تسجل النتائج في مخططات انعراج (Diffractogrammes).



الشكل (2.III): جهاز الانعراج الآلي من نوع PROTO AXRD Benchtop.

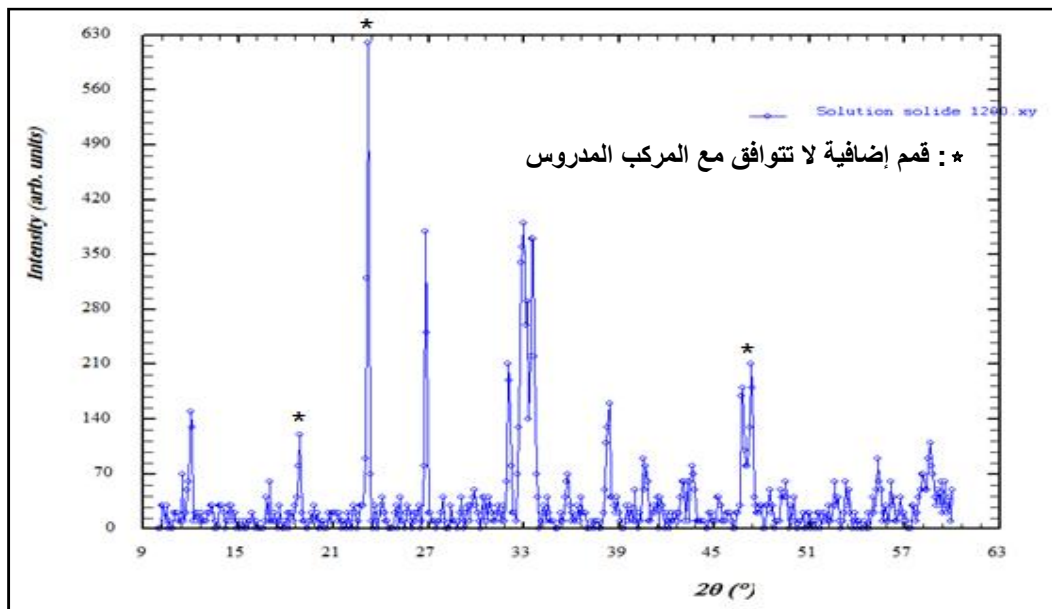
III-3-1-1- مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة للمركب المدروس:

بتعريض العينات المحضرة بطريقتي المحلول الصلب والمحلول الهلامينتحصل على المخططات الموضحة في الشكل (3.III):



الشكل (3.III): مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات المحضرة بطريقة المحلول الهلامي عند 800°C ، 1000°C ، 1200°C ، 1300°C وطريقة المحلول الصلب عند 1200°C .

في البداية استعملنا البرنامج Jade 6.5 [40] من أجل التأكد من إمكانية تحصلنا على المركب المراد دراسته من عدمه، هذا البحث أكد لنا وجود عدد من القمم في مخطط الانعراج للعينة المحضرة بطريقة المحلول الصلب غير متوافقة مع المركب لكن المخطط يعطي أيضا انطباع على أننا اقتربنا ولو نسبياً من المركب المقصود بالدراسة مثلما هو موضح في الشكل (4.III)

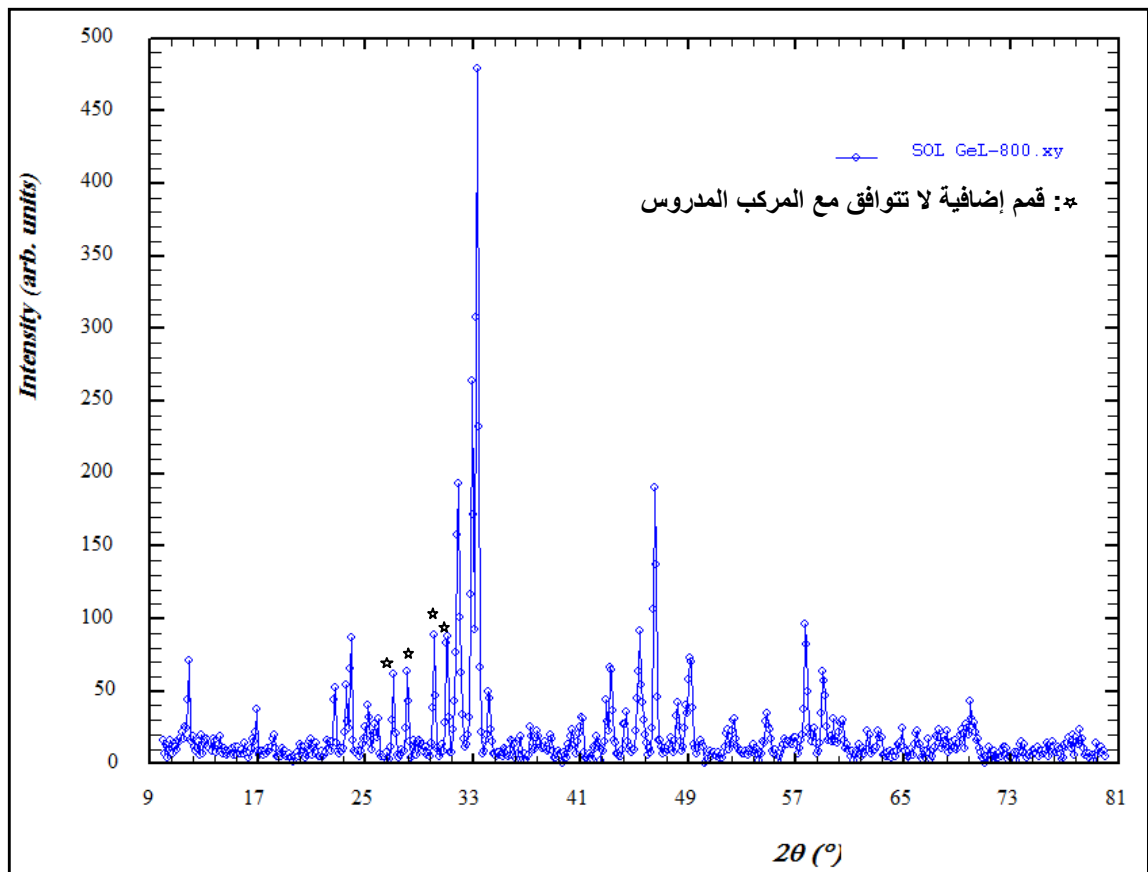


الشكل (4.III): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة محضرة بطريقة المحلول الصلب عند 1200°C .

وهذا الأمر هو ما اضطرنا إلى استعمال طريقة ثانية نظرا للنقائص الموجودة على مستوى المخبر و التي لم تمكننا من الحصول على المركب المعني بالدراسة من بينها عدم وجود الازوت السائل وعدم وجود آلة للتقريص (pastillage)، إذن فنحن نؤسس لاستعمال طريقة أخرى نستغني فيها عن الازوت السائل على اعتبار أن الطريقة الثانية (المحلول الهلامي تسمى باللغة الأجنبية Sol-Gel) تحضر لأول مرة على مستوى مخبرنا (LEVRES)، فقد قررنا تحضير عدة عينات في درجات حرارة مختلفة 800°C ، 1000°C ، 1200°C و 1300°C .

ومن خلال الشكل (3.III) نلاحظ أن هناك تطابق تام بين مخططات الانعراج الخاصة بالعينات المحضرة بطريقة المحلول السائل، مما يعني أن درجة الحرارة لم يكن لها أي تأثير على عملية تحضير العينات بهذه الطريقة، وبالتالي قررنا دراسة المركب المحضر عند درجة الحرارة 800°C .

إن البحث في قاعدة البيانات PDF-2 باستعمال البرنامج Jade 6.0 (رقم الوثيقة 0480 - 46) أفضى إلى أن قمم الانعراج الإضافية، تعود إلى مركبات لم نستطع التعرف عليها و احتمال أن هذه القمم تعود إلى المركبات الأولية أي قبل بداية التفاعل، (أنظر الشكل 5.III).



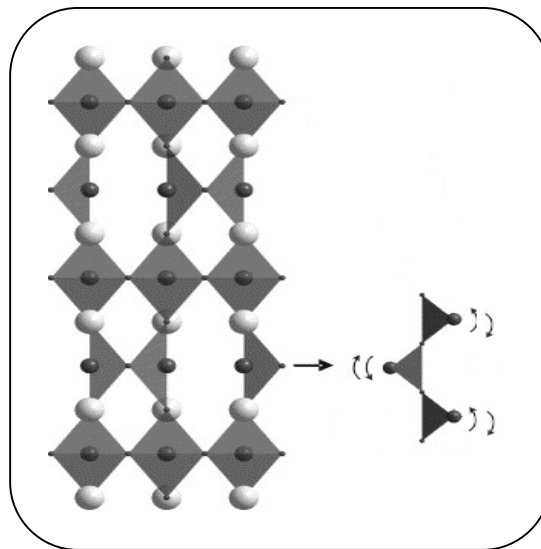
الشكل (5.III): مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة محضرة بطريقة المحلول الهلامي عند 800°C .

يمكن أن نستنتج أن التفاعل لم يكن تاما وبالتالي ظهور أطوار أخرى في العينة المتحصل عليها إضافة إلى المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، و سنحاول مستقبلا إيجاد الحلول لهذا الإشكال.

III-3-2- معالجة البيانات:

إن البنية البلورية لمركبي البراونمليريت $Sr_2Fe_2O_{2.5}$ و $Ca_2Fe_2O_5$ المنتميان للمركبات أحادية الطور، اللذان يشكلان في الأساس تكوين المركبات ذات الصيغة العامة التالية: $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ المعروفة، ففي حين أن المركب الأول يمكن أن يتبلور في الزمرة الفضائية $Imma$ أو $Ibm2$ ، فإن المركب الثاني يتبلور في الزمرة الفضائية $Pnma$ [12]، وهذا ما يعني أن المركب قيد الدراسة يمكن أن يتبلور في إحدى هذه الزمر الثلاثة.

مع العلم أن الزمرة الأولى بحالة عدم الترتيب الديناميكي هي التي ينسب إليها التناوب غير المنتظم لطبقات رباعيات السطوح [18، 35] (انظر الشكل III.6).



الشكل (III.6): توضيح حالة عدم الترتيب الديناميكي في الزمرة $Imma$ لبنية البراونمليريت [36].

وبهدف تحديد الوسائط البلورية التي تصف المركب الذي نحن بصدد دراسته سيتم اعتماد طريقة التحسين لـ Rietveld باستخدام البرنامج "Rex Powder diffraction".

III-3-2-1- تحسين البيانات بطريقة Rietveld :

تستعمل هذه الطريقة لتحديد الثوابت الشبكية للبنية البلورية في حالة المساحيق، حيث تقوم هذه الطريقة بتحليل المخططات البيانية لانعراج الأشعة السينية على العينات المدروسة، و تعتمد في تحليلها على الفرق بين منحنى النموذج المفترض (النظري) والمنحنى التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج و لكي يحدث التوافق بين المنحنيين يجب أن يتقارب معامل التوافق (GoF) من الواحد، وهو يعطي بالعلاقة التالية:

$$GoF = R_{wp}/R_{exp}$$

حيث :

R_{wp} : هو على أنه معامل الوزن عامل الوزن الذي يعتبر أكثر قيمة وهو اختصار لـ R-weighted pattern وكما زاد عدد القمم كلما كان الحصول على قيمة جيدة لـ R_{wp} ، وهي أقل قيمة له يمكن الوصول إليها بعد إجراء عملية التحسين، علما أن القيمة المثالية هي $R_{wp}=0$.

R- expected pattern : R_{exp}

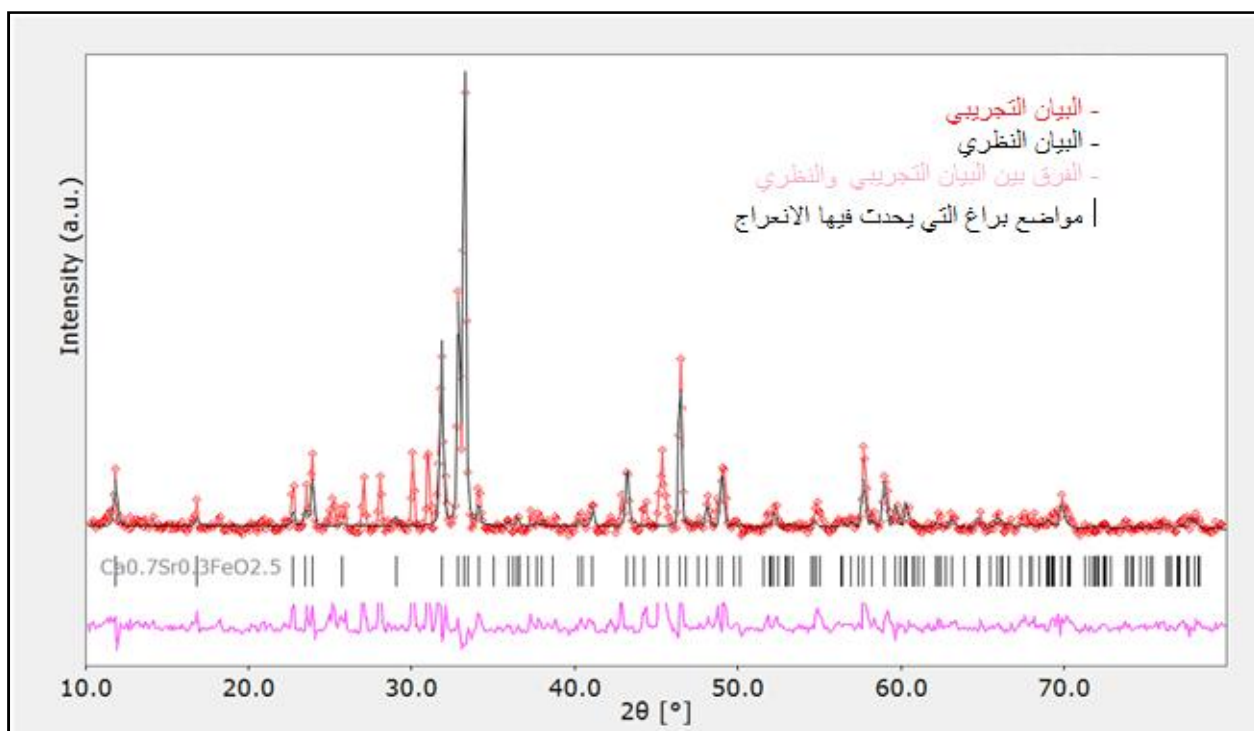
بناء على ما ذكرنا سابقا فإن المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ يمكن أن يتبلور في إحدى الزمر : $Pnma$ ، $Imma$ أو $Ibm2$ ، ففي هذه الدراسة اعتمدنا على الفرضية البنيوية المتضمنة تبلور المركب في الزمرة $Pnma$ نظرا لظهور الانعكاسات $h+k+l = 2n+1$ المميزة للزمرة P ، حيث اعتمدنا على المعطيات الموجودة في الجدول

(1.III) كنقطة انطلاق لعملية التحسين.

الجدول (1.III): قيم الوسائط البلورية النظرية الخاصة بالزمرة $Pnma$ [37].

	$a= 5.4253 \text{ \AA}$	$b= 14.7687 \text{ \AA}$	$c= 5.5930 \text{ \AA}$
الذرة	X	Y	Z
Ca(Sr)	0.4817	0.108	0.0231
Fe1	0	0.0	0.0
Fe2	- 0.0541	0.25	- 0.0659
O1	0.2623	-0.0154	0.2377
O2	0.0224	0.1406	0.0715
O3	0.5981	0.25	-0.1243

بعد العديد من عمليات التحسين توصلنا إلى نتيجة مقبولة بالنظر إلى وجود أكثر من طور من جهة ، نظرا لتحقق الشرط الذي على أساسه تقوم طريقة التحسين إلا و هو التطابق بين البيان النظري و البيان التجريبي من جهة ثانية، فعند نهاية عملية التحسين تحصلنا على المنحنى الموضح في الشكل (7.III) وعلى النتائج المرصودة في الجدولين (2.III) و(3.III):



الشكل (7.III): مخطط انعراج الأشعة السينية على مسحوق المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ المتحصل عليه بعد عملية التحسين لعينة محضرة بطريقة المحلول الهلامي عند 800°C .

الجدول (2.III): عوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة الخاصة بعملية التحسين في الزمرة Pnma .

R_{wp} (%)	48.75
R_p (%)	33.62
R_{exp} (%)	23.26
GoF	2.09
a (Å)	5.4415
b (Å)	14.8525
c (Å)	5.6121

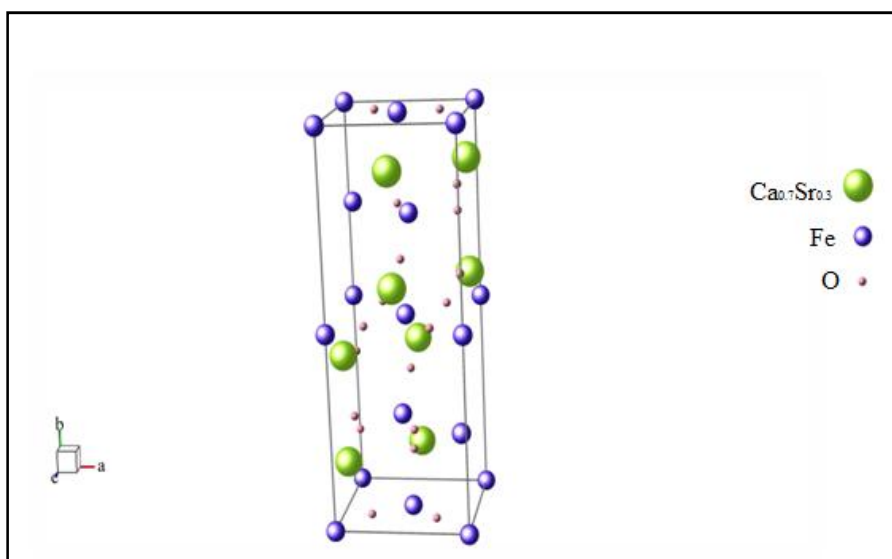
الجدول (3.III): مواقع الذرات في المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ بعد إجراء عملية التحسين في الزمرة Pnma.

الذرة	X	Y	Z	Occupancy (الانشغال)	U_{iso}
Ca(Sr)	0.5030	0.1100	0.0232	0.7(0.3)	0.011664
Fe1(Fe^{+3})	0	0	0	1.0	0.018394
Fe2(Fe^{+3})	-0.0420	0.25	-0.0568	1	0.0549
O1(O^{-2})	0.2767	-0.0073	0.2285	1	0.0831
O2(O^{-2})	0.0131	0.1438	0.0527	1	0.0245
O3(O^{-2})	0.6006	0.25	-0.1208	1	0.0856

III-2-2-3- وصف البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$:

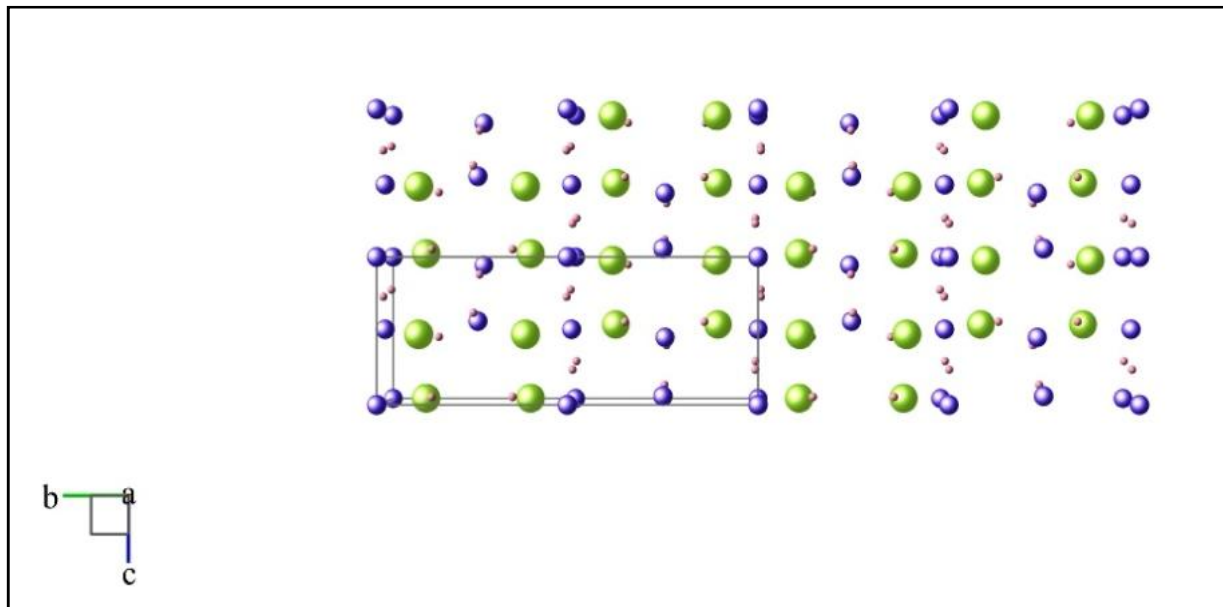
بالمقارنة بين المنحنين النظري و التجريبي في الزمرة Pnma للعينة المدروسة و الموضحة في الشكل (7.III) يظهر مدى التطابق بين المنحنين النظري والتجريبي، و من خلاله استطعنا الوصول إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ وذلك طبعا بالنظر إلى قيم R_p و R_{wp} .

إذن بعدما توصلنا إلى تحديد مختلف وسائط البنية البلورية لهذا المركب قمنا برسم البنية البلورية بواسطة البرنامج BS-1.80beta [39]، حيث يمثل الشكل (8.III) خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، وكما يبدو فهو يتبلور في النظام المعيني المتعامد المحاور (Orthorhombic) في الزمرة Pnma.

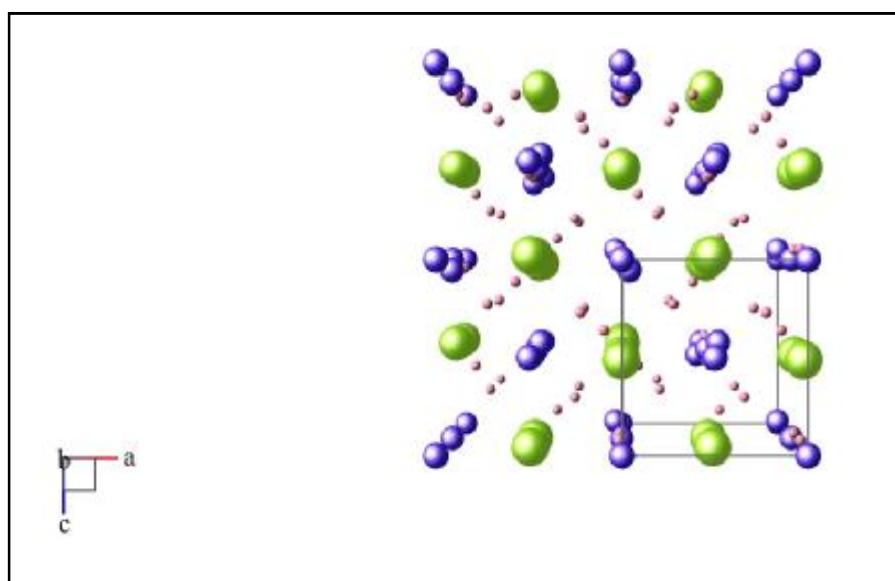


الشكل (8.III): مظهر جانبي لخلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة Pnma.

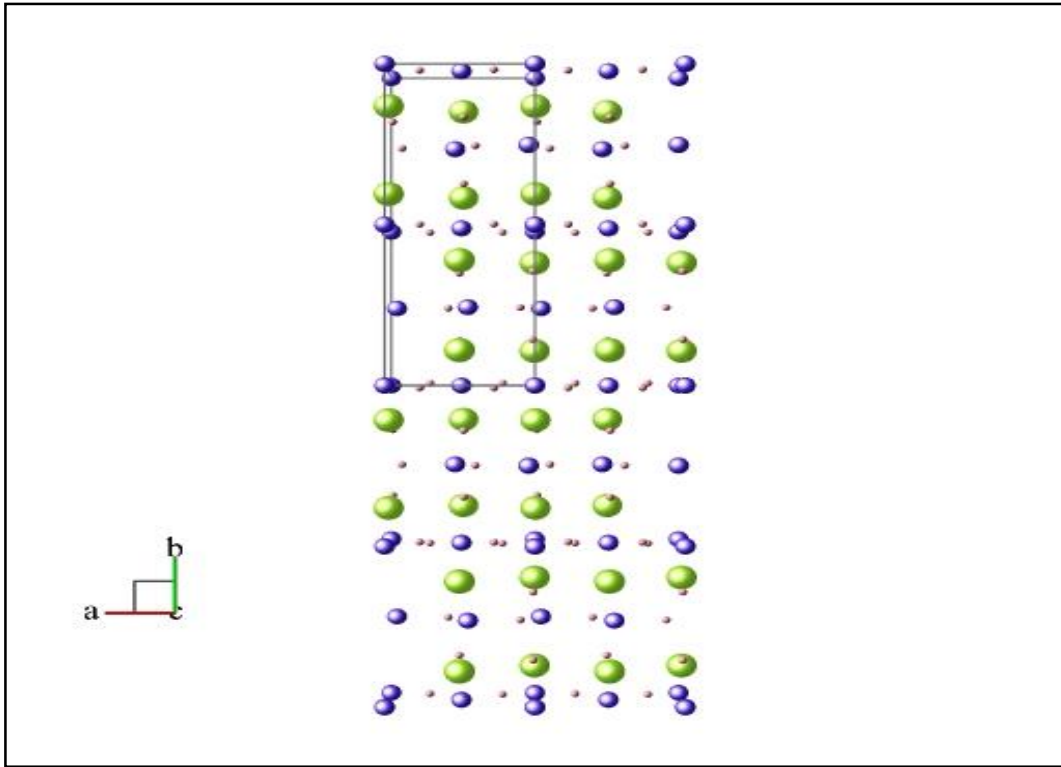
أما الشكل (9.III) فيمثل مسقط للبنية البلورية في المستويات (ab)، (ac)، (bc) وفي مظهر جانبي لهذه البنية على الترتيب.



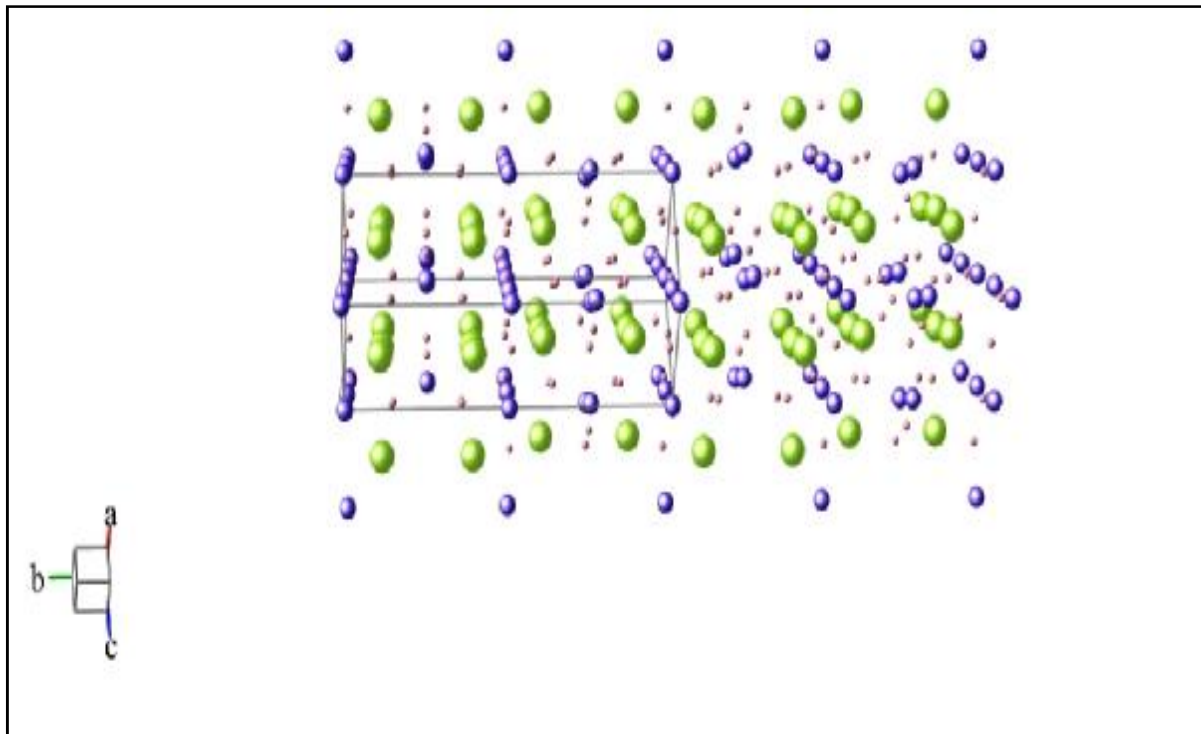
(a)



(b)



(c)



(d)

الشكل (9.III) : مسقط البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$.

(a) في المستوي (bc).

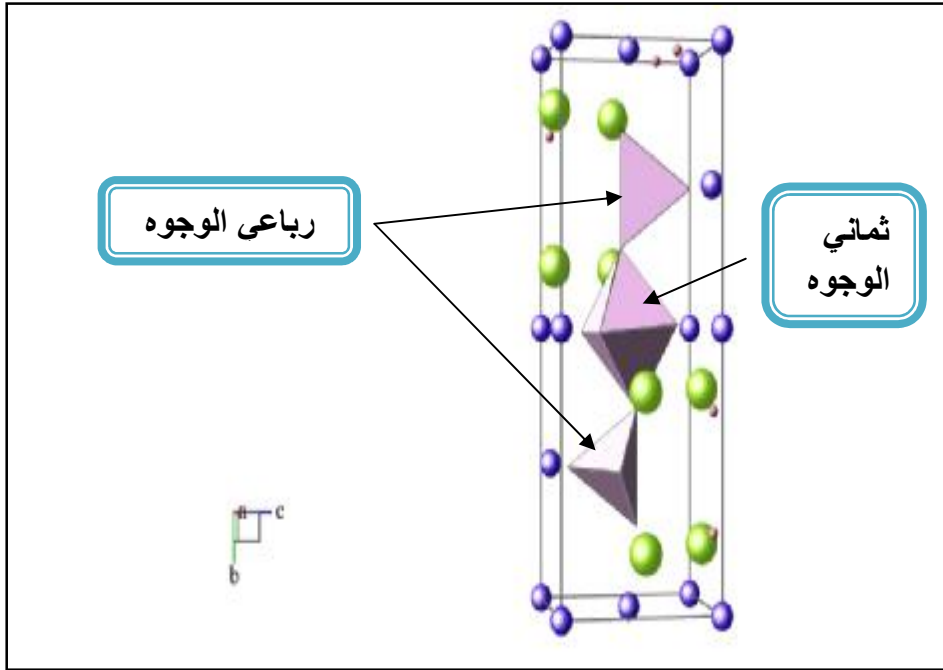
(b) في المستوي (ac).

(c) في المستوي (ab).

(d) في مظهر جانبي.

حيث أنه بعد رسمنا للبنية البلورية لاحظنا بأن الخلية الأساسية لـ $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ تتكون من رباعيات الأسطح FeO_4 -Tetrahedra وثمانيات الأسطح FeO_6 -Octahedra، حيث أن الجسم رباعي الأسطح هو عبارة عن ذرة حديد محاطة بأربعة ذرات أكسجين و يرمز له اختصاراً بـ (T) أما الجسم ثماني الأسطح فيتشكل عن طريق إحاطة ستة ذرات أكسجين بذرة حديد و يرمز له بـ (O).

إن البنية البلورية لهذا المركب تتركز على ارتباط المجسمات الرباعية والثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس حيث تضمن ذرات الأكسجين هذا الارتباط لتشكل طبقات متناوبة (T O T...) على طول المحور b كما هو موضح في الشكل (10.III)

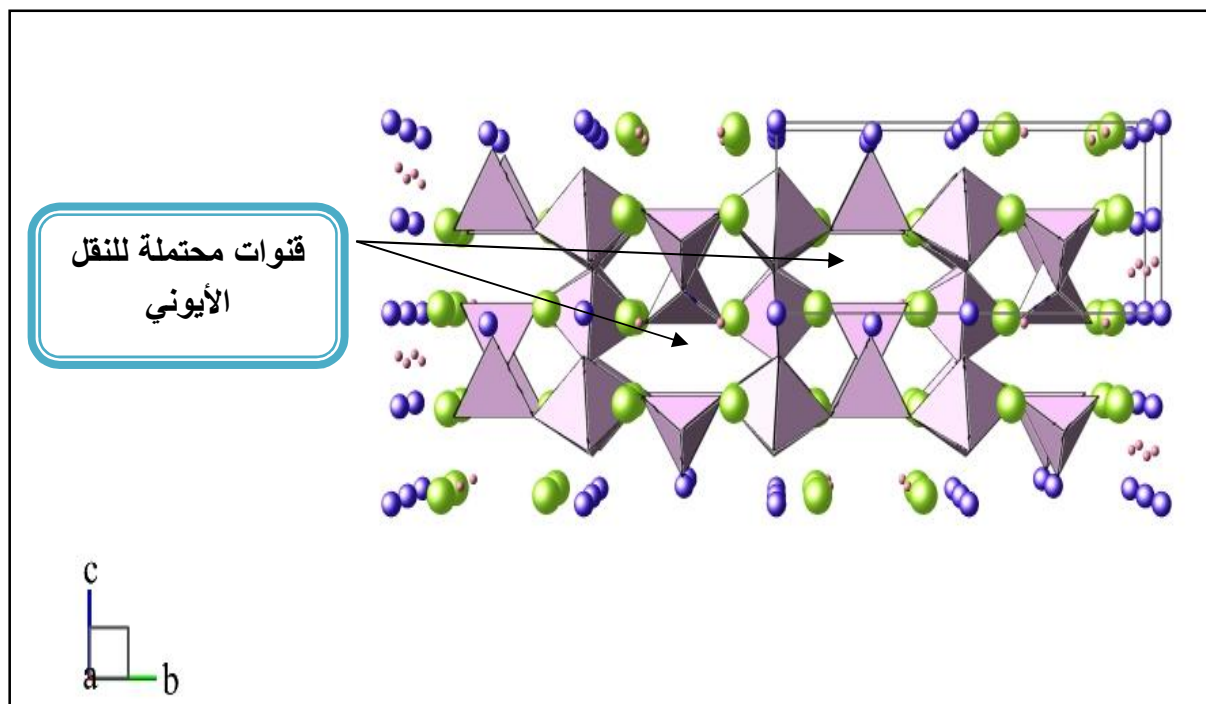


الشكل (10.III): شكل المجسمات رباعية وثمانية الأوجه داخل خلية الوحدة الاصطناعية للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ في الزمرة $Pnma$.

و الجدول (4.III) يوضح المسافات البينية الفاصلة بين الذرات المكونة لمتعددي الوجه FeO_4 و FeO_6 على الترتيب. نلاحظ بأن المسافات محصورة بين 1.9518 و 2.1574 أنغستروم في ثماني الوجوه FeO_6 ، وبين 1.7191 و 1.9777 أنغستروم في رباعي الوجوه FeO_4 .

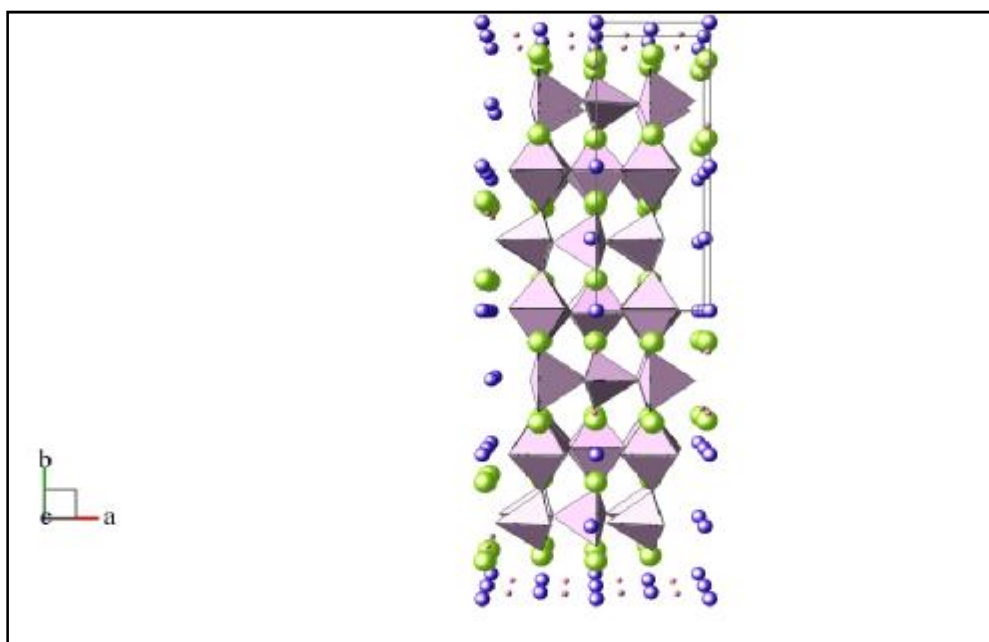
الجدول (4.III): المسافات البينية بالـ (Å) في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$.

	Atom 1	Atom 2		d [Å]
FeO₆	Fe(1)	O(1)	x2	1.9518
		O(1)	x2	1.9808
		O(2)	x2	2.1574
	O(1)	O(1)	x2	2.7315
		O(1)	x2	2.8293
		O(2)	x2	2.8401
		O(2)	x2	2.863
		O(2)	x2	2.9548
FeO₄	Fe2	O(2)	x2	1.7191
		O(3)	x1	1.9687
		O(3)	x1	1.9777
	O(2)	O(3)	x2	2.9111
		O(3)	x2	2.9307
	O(3)	O(3)	x2	3.083

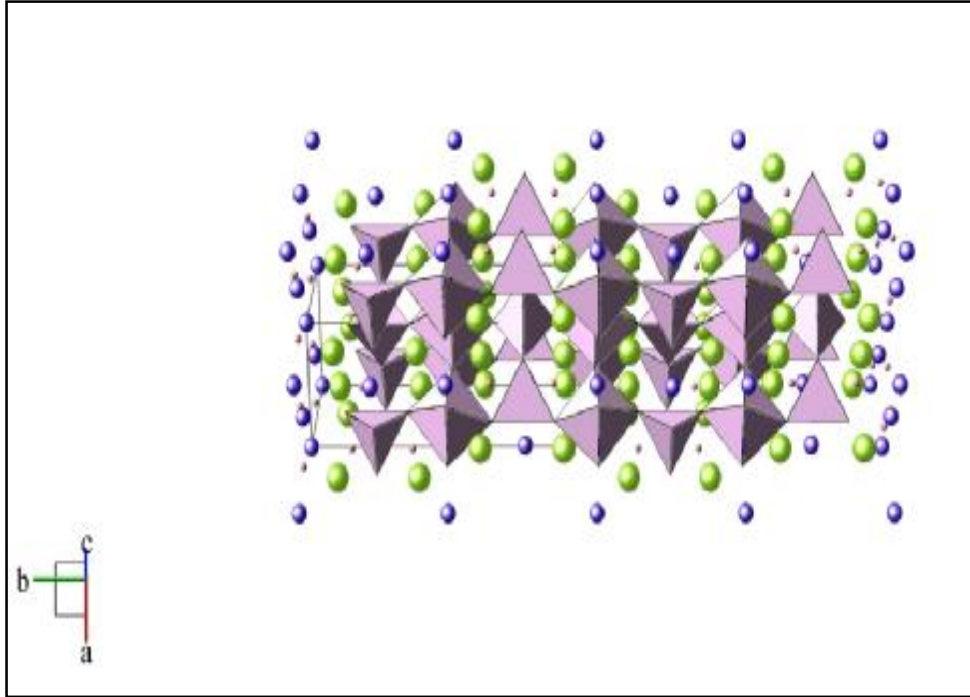


(a)

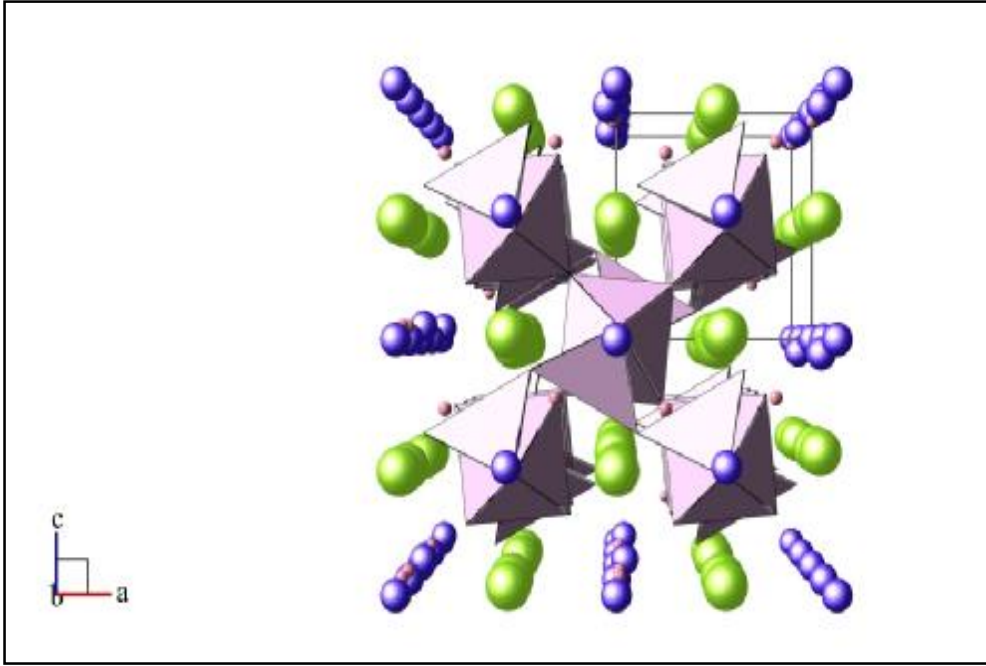
و من خلال الشكل 11.III (a) نلاحظ بأن هناك قنوات على طول البنية البلورية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ وفق المحور a و التي تجعلنا نتوقع احتمال إمكانية النقل الأيوني بواسطة أيونات O^{2-} عبرها.



(b)



(c)



(d)

الشكل (11.III): كيفية ارتباط المجسمات رباعية وثمانية الأوجه داخل خلية الوحدة الاصطلاحية للمركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ في الزمرة $Pnma$.

(a) في المستوي (bc).

(b) في المستوي (ab).

(c) في مظهر جانبي.

(d) في المستوي (ac).

الخلاصة:

إن فحوى الدراسة في هذا الفصل تتمحور حول تحضير عينات من مركب البراونمليريت $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ثم دراستها بواسطة انعراج الأشعة السينية على المساحيق.

لقد تمكنا من التعرف على الوسائط البنيوية للبراونمليريت المدروس، وذلك بعد معالجة النتائج المتحصل عليها بواسطة برنامج "Rex Powder diffraction" الذي يستعمل طريقة Rietveld للتحسين، كما توصلنا إلى أن المركب المدروس $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ يتبلور في الزمرة المعينية المستقيمة Pnma والتي تحتوي خليتها الأساسية على مجسم ثماني الأسطح و على مجسمين رباعيين الأسطح ، و هذه المجسمات ترتبط مع بعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأكسجين لتشكل طبقات متناوبة في البنية البلورية و من هذا الهيكل يمكن أن نتوقع احتمالية تشكل قنوات للنقل الأيوني و فق الاتجاه a، و سنحاول في المستقبل إيجاد حلولاً للمشاكل التي أعترضتنا و انتهاج طرق جديدة في التحضير.

خلاصة عامة

الخلاصة العامة :

. يعتبر علم البلورات من أهم العلوم التي أعطت نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات والتطبيقات كـ مجال 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 البنى البلورية كتقنية انعراج الأشعة السينية، كذلك تطور آليات البرمجة في جهاز الكمبيوتر حيث أصبح بالإمكان محاكاة البنى البلورية بعدة برامج من بينها البرنامج الذي استخدمناه في دراستنا.

لقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى كل ما يحيط بهذه الأطروحة، و من منطلق الاختيار الأمثل للمواد الداخلة في تركيب الالكتروليت خلية وقود الأكسيد الصلب SOFC التي لها طبيعة مسامية، فدرسنا بنى تقي بهذا الغرض، ألا و هي مركبات البراونمليريت و منه المركب محل دراستنا $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ المنبثق عن العائلة البروفسكيتية.

يمكن أن نقول أنه قد تم الإلمام ببعض ما يخص تقنية انعراج الأشعة السينية، بداية بطبيعتها و ماهيتها و طريقة إنتاجها و الأطياف المميزة لها كذا انعراج الأشعة السينية على المساحيق. لقد قمنا بتحضير عينات من مسحوق $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ بطريقتي المحلول الصلب و المحلول السائل، ومن ثم لتأتي بعد ذلك مرحلة معالجة البيانات، حيث استخدمنا برنامج المحاكاة Rex-Powder diffraction الذي يعمل بطريقة التحسين لـ Rietveld. لقد توصلنا في هذا العمل من تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ ابتداء من الزمرة الفضائية إلي مختلف وسائط الشبكة، حيث وجدنا أنه يتبلور في الزمرة Pnma المنتمية للنظام المعيني المتعامد المحاور حيث تتكون البنية البلورية لهذا المركب من طبقات متناوبة على طول المحور b من مجسمات رباعية الأسطح (FeO_4) و ثمانية الأسطح (FeO_6). تتموضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة ممتدة على طول المحور a، و هذا ما يوضحه و يؤكد تصورنا بعد رسمنا للبنية البلورية للمركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ في ثلاثة أبعاد، و ظهرت فعلا قنوات تسمح بمرور أيونات الأكسجين (O^{2-}) ومن خلاله يمكن أن نتوقع إمكانية النقل الأيوني الجيد للمركب المدروس .

قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1] ر.شوبرفات ون.بن علي، "خلايا الوقود: طاقة المستقبل"، مذكرة ليسانس، جامعة الوادي، 2011.
- [2] س. عياش، "تكنولوجيا الطاقة البديلة"، سلسلة كتب شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة والفنون و الآداب الكويت (1978).
- [3] سعيدة حريز بالقاسم، "تحضير و تحديد البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية على المسحوق المركب من $Ca_{0.5} Sr_{0.5} FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر "جامعة الوادي 2013.
- [4] فقير فاطمة، "دراسة ظاهرة النقل الأيوني في المركب $SrFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2014.
- [5] Antomio Diego Lozano – Gorrin, structural characterization of New perovskites, universidad de la laguna, spain, (2012)(200)
- [6] Fredrik Lindberg, Studies of Oxygen Deficient complex cobaltates with perovskite related structures, Doctoral in Structueal Chemistry, Stockholm University, Stockholm, (2006).
- [7] Grégory ETCHEGOYEN, Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, thèse Doctoeat, University de LIMOGES, (2005)
- [8] Sahraoui Khedidja, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques de type $BaTiO_3 - CaTiO_3$, thèse Magister, UNIVERITE MENTOURI CONSTANTINE, Algérie, (2008).
- [9] Ronan Le Toquin, Réactivité. Structure et Propriétés physiques de $SrCaO_{2.5}$ et $La_2 CaO_{4.0+}$ - Etude par Diffraction des Rayons X et des Neutrons in Situ, thèse Doctorat, Université de Rennes 1, (2003).
- [10] م. نصير، "استعمال البرنامج *fullprof* لتحديد البنية البلورية للمركب $CaFeO_{2.5}$ " ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2012.
- [11] 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, 2012.
- [12] p. berastegui, s.-g. eriksson, s. hull, *mater. res. bull.* 34 (1999) 303-314.
- [13] t. alleau, " *la pile sofc*", memento de l'hydrogène, fiche 5.2.6 (2004).

- [14] p.lucchese et a.varoquaux , "les piles haute température sofc", clefs cea-n°44-hiver 2000-2001.
- [15] a. b.stambouli and e. traversa, "solid oxide fuel cells (sofcs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", renewable and sustainable energy reviews 6 (2002) 433–455.
- [16] هـ.أ.الخطيب، "مبادئ الإشعاع و الوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري العلمية، عمان - الاردن
- [17]l.chekour, "éléments de diffraction des rayons x", travaux pratiques, université mentouri de constantine(2012-2013).
- [18]I. Boudraa, "Synthese et etude structurale par diffraction des rayon x des phosphates mixtes des metaux a valences II, III et V ",mémoire magister en chimie, universite mentouri Constantine, Algerie, (2010).
- [19] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية " مذكرة ماستر ورقلة، الجزائر، (2012)
- [20] F. Bruker, "Introduction to powder x-ray diffraction", (2001)
- [21] 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، (2013).
- [22] ع. نعيمة، م. سليمان، " علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2005)
- [23] ع.الهزاي، "الحالة الصلبة للمادة"، الفصل الرابع، السعودية.
- [24] ف. عوض، ع. الزغبى "الفيزياء العملية"، منشورات جامعة دمشق (2013-2014)
- [25] م.تكني، " المواد البلورية خواص و مفاهيم"، (2011)
- [26] G. Michel, "Structure de la matière-atomes. Liaisons chimique et cristallographie", Paris france , éditions Belin, (2003).
- [27] m.bieringer, "neutron powder diffraction", 10thcanadian neutron summer school, university of manitoba, june (2009).
- [28]<http://nte.mines-albi.fr/scimat/co/scimat.html>
- [29]d.-j. gambini and r. granier"manuel pratique de radioprotection" (1997) - ed. tec& doc lavoisier
- [30]s. a speakman, "basics of x-ray powder diffraction", the center for materials science and engineering at mit, (2013) (617) 253-6887

- [31] a-l. auzende, "*quelques techniques de la minéralogie*", institut de minéralogie physique matière condensée, université paris (2010).
- [32] t. roisnel and j. rodriguez-carvajal, "*a windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum*", proceedings of the seventh european powder diffraction conference (epdic 7), (2000) 118-123
- [33] a.c. larsen and r.b. von dreele, "*general structure analysis system (gsas)*", los alamos national laboratory report laur, (2000) 86-748
- [34] 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
- [35] k. rasim, "*conductivité protonique et structures locales par simulations ab initio d'oxydes utilisés comme électrolyte dans les piles à combustible*", thèse doctorat université de nantes, 2011.
- [36] p. s. casey, d. barker, m. a. hayward, j. solid state chem. 179 (2006) 1375.
- [37] w. harris, "*x-ray diffraction techniques for soil mineral identification*", soil science society of america, university of florida, 677s (2007).
- [38] S.J. Skinner and J. A. Kilner, Oxygen ion conductors, materialstoday, 6(3) 2003, PP 30-37.
- [39] t. c. ozawaan and sung j. kang; "*balls & sticks: easy-to-use structure visualization and animation creating program*" j. appl. cryst. 37 (2004) 679.
- [40] MDI Jade 6.5, Materials science, Inc.

مصدق

1 - الثوابت الفيزيائية في الجملة الدولية :

الجدول (1.A): يبين أهم الثوابت الفيزيائية في الجملة الدولية [25].

الوحدة الدولية	القيمة العددية	الرمز	الكمية الفيزيائية
$m.s^{-1}$	299 792 458	c, c_0	سرعة الضوء في الخلاء
$N.A^{-2}$	$4\pi \times 10^{-7}$	μ_0	النفاذية المغناطيسية
$F.m^{-1}$	$8.854 19 \times 10^{-12}$	ϵ_0	العازلية الكهربائية
$m^3.kg^{-1}.s^{-2}$	$6.674 29 \times 10^{-11}$	G	ثابت التجاذب الكوني
$J.s$	$6.626 07 \times 10^{-34}$	h	ثابتة بلانك
$J.s$	$1.054 57 \times 10^{-34}$		ثابتة بلانك المشطوبة
C	$1.602 18 \times 10^{-19}$	e	شحنة الإلكترون
kg	$9.109 38 \times 10^{-31}$	m_e	كتلة الإلكترون السكونية
kg	$1.672 62 \times 10^{-27}$	m_p	كتلة البروتون السكونية
kg	$1.674 93 \times 10^{-27}$	m_n	كتلة النيوترون السكونية
kg	$1.660 54 \times 10^{-27}$	amu	وحدة الكتل الذرية
-	$7.297 35 \times 10^{-3}$	α	ثابت البنية الدقيقة
m^{-1}	10973 731.568 5	R_∞	ثابت ريدبيرغ
mol^{-1}	$6.022 14 \times 10^{23}$	N_A	عدد أفوكادرو
$J.mol^{-1}.K^{-1}$	8.31447	R	ثابت الغازات العام
$J.K^{-1}$	$1.380 65 \times 10^{-23}$	k	ثابت بولتزمان
$J.T^{-1}$	$9.274 01 \times 10^{-24}$	μ_B	مغنتون بور
$J.T^{-1}$	$5.050 78 \times 10^{-27}$	μ_N	المغنتون النووي
$W.m^{-2}.K^{-4}$	$5.670 40 \times 10^{-8}$	σ	ثابت ستيفان بولتزمان
m	$0.529 18 \times 10^{-10}$	a_0	نصف قطر بور

2- بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر الجدول الدوري :

الذاتية البلورية		الثابت (a) بالانغستروم		الثابت (c) بالانغستروم		الذاتية البلورية		الثابت (a) بالانغستروم		الثابت (c) بالانغستروم	
H	hcp	3.75									
Li	bcc	3.491									
Na	bcc	4.225									
K	bcc	5.225									
Rb	bcc	5.585									
Cs	bcc	6.045									
Fr											
Be	hcp	2.27									
Mg	hcp	3.21									
Ca	fcc	5.58									
Sr	fcc	6.08									
Ba	bcc	5.02									
Ra											
Sc	hcp	3.31									
Ti	hcp	2.95									
V	bcc	3.03									
Cr	bcc	2.88									
Mn	cubic	complex									
Fe	bcc	2.87									
Co	hcp	2.51									
Ni	fcc	3.52									
Cu	fcc	3.61									
Zn	hcp	2.66									
Ga	complex										
Ge	diamond	5.658									
As	rhomb										
Se	hex	chains									
Br	complex										
Kr	fcc	5.64									
Xe	fcc	6.13									
Rn											
Al	fcc	4.05									
Si	diamond	5.430									
P	complex										
S	complex										
Cl	complex										
Ar	fcc	5.31									
Ne	fcc	4.46									
He	hcp	3.57									
B	rhomb										
C	diamond	3.567									
N	cubic	5.66									
O	complex										
F											
Ce	fcc	5.16									
Pr	hex	3.67									
Nd	hex	3.66									
Pm											
Sm	complex										
Eu	bcc	4.58									
Gd	hcp	3.63									
Tb	hcp	3.60									
Dy	hcp	3.59									
Ho	hcp	3.58									
Er	hcp	3.56									
Tm	hcp	3.54									
Yb	fcc	5.48									
Lu	hcp	3.50									
Th	fcc	5.08									
Pa	tetr	3.92									
U	complex										
Np	complex										
Pu	complex										
Am	hex	3.64									
Cm											
Bk											
Cf											
Es											
Fm											
Md											
No											
Lw											

الشكل (2.A): بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر الجدول الدوري [25].

ملخص

يقدم هذا العمل دراسة حول ظاهرة النقل الأيوني في مركب البراونمليريت $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ ، حيث تم تحضير عينات من مسحوق المركب المراد دراسته بطريقتين: طريقة المحلول الصلب و طريقة المحلول السائل. لقد تم تحديد البنية البلورية للمركب المدروس باستخدام البرنامج $\text{Rex-Powder diffraction}$ الذي يعتمد على طريقة التحسين لـ Rietveld لبيانات انعراج الأشعة السينية على المسحوق، حيث استطعنا التوصل إلى أن المركب $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ يتبلور في الزمرة الفضائية Pnma . تتكون البنية البلورية لهذا المركب من طبقات متناوبة من مجسمات رباعية الأسطح FeO_4 و ثمانية الأسطح FeO_6 مرتبطة بالرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين على طول المحور b . تتوضع هذه المجسمات داخل الشبكة بطريقة تسمح بظهور قنوات شاغرة ممتدة على طول المحور a ، يمكننا من خلالها أن نتوقع احتمالية النقل الأيوني الجيد في هذا المركب على طول هذا المحور.

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة السينية على المساحيق، البراونمليريت، تحسين ريتفالد (Rietveld)، المحلول الصلب، المحلول السائل، الناقلية الأيونية.

Abstract

In this work we studied the phenomenon of ionic conduction in $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ Brownmillerite compound. The structure of $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ was determined by $\text{Rex-Powder diffraction}$ software using Rietveld refinement for x-ray powder diffraction data. This compound crystallizes in Pnma orthorhombic space group. Crystal structure consists of alternating layers of FeO_4 tetrahedra and FeO_6 octahedra associated with heads that are occupied by oxygen atoms along the b axis. These polyhedra are located within the network in a way that allows the appearance of vacancy channels extended along the a axis, by which we can expect the probability of good ionic conductivity in this compound along this direction.

Keywords: $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$, Ionic conductivity, Rietveld refinement, Solid solution, Sol Gel, X-ray powder diffraction

Résumé

Ce travail présente une étude du phénomène de la conduction ionique dans le composé brownmillerite $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$. On a synthétisé plusieurs échantillons par deux méthodes différentes, la première appelée "Solution solide" et la deuxième appelée "Sol Gel". La structure du $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ a été déterminée à l'aide du logiciel $\text{Rex-Powder diffraction}$ basé sur l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma . La structure cristalline est constituée de couches alternées de tétraèdres FeO_4 et octaèdres FeO_6 liés par les sommets qui sont occupés par les atomes d'oxygène le long de l'axe b . Ces polyèdres sont situés dans le réseau d'une manière qui permet l'apparition de canaux prolongés formés par des sites vacants le long de l'axe a . On peut donc prévoir la probabilité de la bonne conductivité ionique dans ce composé le long de cette direction.

Les mots clés: Affinement Rietveld, $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$, Conductivité ionique, Diffraction des rayons X sur poudre, Solution solide, Sol Gel.