

جامعة قاصدي مرياح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

شعبة : فيزياء

تخصص : فيزياء إشعاعية

مقدمة من طرف الطالبة : عميرات حيزية

بعنوان :

دراسة الخصائص البنيوية للمركب

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من أجل : $x = 0.25-0.3$

نوقشت يوم 13/06/2018 أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	أستاذ محاضر - أ-	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	بن مبروك لزه
مناقشا	أستاذ محاضر - أ-	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	بن بلقاسم خلف الله
مشرفا	أستاذ محاضر - أ-	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	بالعكروم كريمة
مشرف مساعد	أستاذ مساعد - أ-	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	بعطوش منى

الموسم الجامعي : 2017 - 2018

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

من هذا المنطلق القويم

اهدي هذا العمل المتواضع :

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين.

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى الأستاذة الفاضلة بالعكروم كريمة وأيضاً إلى الاستاذة بعطوش منى جزاها الله كل

خير على مجهوداتها التي بذلتها معي .

إلى كل من في الوجود بعد الله ورسوله إلى الوالدين الكريمين.

إلى عائلتي الكريمة إلى إخوتي وإخواتي إلى جميع أساتذتي وأيضاً

إلى كل الزملاء والأصدقاء وشكر. خاص إلى صديقات العمر

غدامسي كريمة بوجه الخصوص

سيود عبلة

عميرات حيزية

وناس كريمة

حرير نور الهدى

شكر و تقدير

الحمد لله الذي خصني برعايته وحفظه وستره وأمدني بعونه ووفقني في إتمام هذا العمل على أحسن وجه فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه وعظم قدره، والصلاة والسلام على الحبيب طه الصادق الأمين أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والامتنان إلى الأستاذة المؤطرة بالعكروم كريمة وبالأخص الأستاذة المساعدة بعطوش منى على كل مجهوداتها ونصائحها و توجيهاتها خلال إشرافها على إعداد هذه المذكرة فكانت نعم المرشد والموجه.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها مناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ بن مبروك لزهرة و الأستاذ المناقش بن بلقاسم خلف الله.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون والمساعدة وأخص بالذكر صديقتي غدامسي كريمة.

فهرس المحتويات

I.....	قائمة الأشكال
IV.....	قائمة الجداول
V.....	قائمة الرموز
8.....	مقدمة عامة

الفصل الأول : انعراج الأشعة السينية على المساحيق

2.....	مقدمة.....
2 .	I-1- نبذة تاريخية عن الأشعة السينية
3.....	I-2- الأشعة السينية
3.....	I-2-1- طبيعة الأشعة السينية
5.....	I-2-2- إنتاج الأشعة السينية
7	I-2-3- الطيف المستمر
8.....	I-2-4- الطيف المميز
10.....	I-3- انعراج الأشعة السينية
10.....	I-3-1- مفهوم الانعراج
10.....	I-3-2- المستويات الشبكية
11.....	I-3-3- قانون براغ
13.....	I-4- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية
13.....	I-4-1- الانعراج من البلورات الأحادية

13	I-4-1-1- طريقة فون لاوي
14	I-4-1-2- طريقة البلورة الدوارة
15	I-4-1-3- طريقة الأفلام المتحركة
16	I-4-2- الانعراج من المساحيق
17	I-4-2-1- تعريف المسحوق
17	I-4-2-2- آلية ديباي-شيرر
19	I-4-2-3- جهاز الانعراج الآلي
20	I-5- كاشفات الأشعة السينية
20	I-5-1- الشاشة المفلورة
21	I-5-2- الأفلام الفوتوغرافية
21	I-5-3- العدادات الغازية
21	I-5-3-1- عداد جيجر-ميلر
22	I-5-3-2- العداد التناسبي
22	I-5-3-3- العداد الوميضي
23	I-6- دراسة مخطط الانعراج من خلال المساحيق
23	I-6-1- وضعية خطوط الانعراج
24	I-6-2- مراحل تحديد البنية
25	I-6-3- تحسين نتائج الانعراج باستخدام ريتلند
27	الخلاصة

الفصل الثاني : المركبات متعددة الخصائص الحديدية

29.....	مقدمة
29.....	II-1- الخصائص العامة للمواد متعددة الخصائص الحديدية
29.....	II-1-1- الخصائص الحديدية
29.....	II-1-1-1- الحديدية الكهربائية
31.....	II-2-1-1- الحديدية المغناطيسية
32.....	II-3-1-1- الفيرومغناطيسية والمضادة المغناطيسية
32.....	II-4-1-1- الحديدية المرورية
34.....	II-2-1- التحولات الحديدية وغير الحديدية
35.....	II-3-1- اقتران الخصائص الحديدية
36.....	II-1-3-1- الاقتران بين الحديدية المغناطيسية والكهروحديدية
38.....	II-2- الخصائص البنيوية للمركبات متعددة الخصائص الحديدية
38.....	II-1-2- الطبقات الرقيقة
39.....	II-2-2- بنية مركبات البروفسكيت perovskites
40.....	II-1-2-2- وصف بنية البروفسكيت
41.....	II-3-2- شروط استقرار بنية البروفسكيت
42.....	II-1-3-2- معامل التحمل (Le facteur de tolérance)

45..... (L'effet Jahn-Teller) تيلر -2-3-2-III

..... الخلاصة

الفصل الثالث : دراسة الخصائص البنيوية للمركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

من أجل : $x = 0.25 - 0.3$

..... مقدمة

51..... 1-III-1 تجميع وتحديد بنية المركب BiFeO_3

51..... 1-1-III-1 تحضير العينة

51..... 1-1-III-2 تفاعلات الحالة الصلبة

55..... 1-III-3 البروتوكول التجريبي

55..... 1-III-4 تحضير العينات

55..... 1-III-5 دراسة التركيب البلوري بواسطة انعراج الأشعة السينية

57..... 1-III-6 تحديد البنية البلورية للمركب BiFeO_3

58..... 1-III-2 تجميع وتحديد بنية المركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

59..... 1-III-2-1 البروتوكول التجريبي

59..... 1-III-2-2 الدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة السينية

1-III-2-3 نتائج الانعراج للمركبين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$

60..... $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$

61.....III-2-4-تحديد البنية و تحسين نتائج الانعراج باستخدام طريقة ريتفلد

.Rietveld

61.....III-2-4-1- تحسين البنية

66.....III-2-4-2-النموذج البنيوي المقترح

70.....III-2-4-3-مناقشة النتائج

73.....III-5-الملاحظة والاستخلاص

.....الخاتمة

.....المراجع

.....الملخص

الفصل الأول : الانعراج على المساحيق

4 الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية	الشكل (1-I)
6 أنبوبة كوليدج	الشكل (2-I)
7 طيف الأشعة السينية	الشكل (3-I)
8 رسم توضيحي للطيف المستمر	الشكل (4-I)
9 الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية	الشكل (5-I)
11 رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية	الشكل (6-I)
12 شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ	الشكل (7-I)
12 شكل العلاقة بين اتجاه البلورة والمسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة	الشكل (8-I)
14 رسم توضيحي لتجربة فون لاوي	الشكل (9-I)
15 رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة	الشكل (10-I)
16 تركيب تجريبي يوضح كاميرا فايزنبورغ	الشكل (11-I)
18 آلية دييبي - شيرر	الشكل (12-I)
19 شكل الحلقات المتحصل عليه بعد الانعراج في طريقة دييبي - شيرر	الشكل (13-I)
20 التركيب التجريبي لجهاز الانعراج الآلي	الشكل (14-I)
21 مبدأ عمل عداد جيجر - مولر	الشكل (15-I)
23 رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل العداد التناسلي	الشكل (16-I)
24 شكل توضيحي لمبدأ عمل العداد الوميضي	الشكل (17-I)

الفصل الثاني : المركبات متعددة الخصائص الحديدية

30 دورة الاستقطاب لمركب كهروحيدي	الشكل (1-II)
31 الخصائص الحديدية لمجموعة نقاط التماثل المختلفة	الشكل (2-II)
32 دورة التمتع لمركب مغناطيسي حراري	الشكل (3-II)
33 بنية $SrTiO$ البروفسكيتية	الشكل (4-II)

33 حلقة المسترة المميزة للمواد متعددة الخصائص الحديدية	الشكل (5-II)
35 علاقات الاقتران في المواد متعددة الخصائص الحديدية	الشكل (6-II)
36 الانعكاس الزمني والتناظر التماثلي المكاني	الشكل (7-II)
38 طريقتان إنشاء اقتران مصطنع بين المواد الكهرووحديدية والمغناطيسية	الشكل (8-II)
40 خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الايونية AX و X_2	الشكل (9-II)
41 بنية البروفسكيت ABO_3	الشكل (10-II)
42 أبعاد بنية البروفسكيت المكعبية ABO_3	الشكل (11-II)
44 تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية معينة	الشكل (12-II)
45 تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية	الشكل (13-II)
46 انقسام الطبقة الالكترونية (3d) للكاتيون بتأثير يان-تيلر (J-T)	الشكل (14-II)
47 تشوه ثنائي الأسطح بتأثير يان-تيلر من خلال الاستطالة a و الضغط b	الشكل (15-II)

الفصل الثالث : دراسة الخصائص البنيوية للمركب $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$

53 مخطط التوازن الثنائي $Fe_2O_3-Bi_2O_3$ في درجة الحرارة	الشكل (1-III)
54 الانتقال البنيوي بين المراحل الأولية المعينة	الشكل (2-III)
56 الشكلين a و b يمثلان جهاز الانعراج الآلي	الشكل (3-III)
57 مخطط الانعراج للمسحوق	الشكل (4-III)
58 تمثيل التركيب البلوري للمركب $BiFeO_3$	الشكل (5-III)
60 مخطط الانعراج للمركب $Bi_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	الشكل (6-III)
60 مخطط الانعراج للمركب $Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	الشكل (7-III)
63 مخطط يوضح خطوات التحسين بواسطة برنامج Fullprof	الشكل (8-III)
64 مخطط طرق التحقق من النموذج البنيوي	الشكل (9-III)
71 نتائج تحسين ريتفلد للمركب $Bi_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	الشكل (10-III)
72 نتائج تحسين ريتفلد للمركب $Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	الشكل (11-III)

فهرس الجداول

الفصل الأول: الانعراج على المساحيق

جدول (1-I) الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX 9

الفصل الثالث: دراسة الخصائص البنيوية للمركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

جدول (1-III) الثوابت البنيوية وعوامل الثقة والجودة من تحسين ريتفلد لمخطط انعراج الأشعة 68

السينية للمركب $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$

جدول (2-III) الثوابت البنيوية وعوامل الثقة والجودة من تحسين ريتفلد لمخطط انعراج الأشعة 69

السينية للمركب $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$

فهرس الرموز والمصطلحات

اللاتينية الحروف

- a البلورية الشبكة وسائط أحد [Å].
- A . كاتيون
- b البلورية الشبكة وسائط أحد [Å].
- B . كاتيون
- c البلورية الشبكة وسائط أحد [Å].
- C الضوء سرعة [m/s]. [-]. المطبقة القيود عدد ، 3.108
- d_{hkl} البلورية الشبكية المستويات بين البينية المسافة [Å].
- d_{A-O} الكاتيون بين البعد A الأنيون و O [Å].
- d_{B-O} الكاتيون بين البعد B الأنيون و O [Å].
- d الطبقة في أوربيتال $3d_{z^2}$
- $d_{x^2-y^2}$ الطبقة في أوربيتال $3d$.
- d_{xy} الطبقة في أوربيتال $3d$.
- d_{xz} الطبقة في أوربيتال $3d$.
- d_{yz} الطبقة في أوربيتال $3d$.
- e^- إلكترون [C] 1.602×10^{-19} .
- E الفوتون طاقة [J].
- Eg . طاقي مستوي
- E_V . التكافؤ عصابة
- h بلانك ثابت [J.s] 6.626×10^{-34} .
- I الإشعاع شدة [a.u.].
- J [-]. التبادل تكامل
- J_m التمغنط شدة [A/m].
- K يمثل الطبقة ذات الرتبة الأولى في الذرة، كذلك يمثل ثابت شيرر [-]

- L . الطبقة ذات الرتبة الثانية في الذرة
- M . الطبقة ذات الرتبة الثالثة في الذرة .
- n عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس . [-]
- N عدد نقاط الرسم البياني . [-]
- O . طبقات ثمانية الأسطح، وهو كذلك محور الدوران للعينة
- P عدد الوسائط المحسنة . [-]
- r_A . نصف قطر الأيون A [Å]
- r_B نصف قطر الأيون B [Å].
- r_O نصف قطر الأيون O [Å].
- R نصف قطر فيلم ديباي وشرر [m].
- R_{wp} R_{exp} أحد عوامل الثقة و يمثل القيمة المتوقعة لعامل الوزن [-].
- R_p عامل شكل الانعراج . [-]
- R_{wp} عامل الوزن . [-]
- s المسافة بين خطين متماثلين في فيلم ديباي و شرر [m].
- S "العزم المغناطيسي" اللف الذاتي . [-]
- t "معامل التحمّل" معامل غولدشميت . [-]
- T طبقات رباعية الأسطح، و مصدر الأشعة في جهاز الانعراج، و درجة الحرارة [K].
- T_C درجة حرارة كيري [K].
- T_N درجة حرارة نيل [K].
- T_{2g} مستوي طاقي .
- Uiso عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي .
- W_i الوزن الإحصائي ويمثل التباين بين المنحنين . [-]
- x الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية . [-]
- X . أنيون
- y_i^{calc} الشدة الحسابية أو النظرية . [-]

$y_{i\text{ obs}}$ "الشدة الأولية الملاحظة أي التجريبية" الممتصة. [-]

Z الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية. [-]

Z العدد الذري. [-]

الحروف اليونانية

μ النفاذية المغناطيسية [Hz/m].

λ الطول الموجي للأشعة السينية [Å].

ν تردد الأمواج [Hz] s^{-1} .

α الزاوية بين b و c ثوابت الشبكة البلورية. [°]

β الزاوية بين a و c ثوابت الشبكة البلورية. [°]

γ الزاوية بين a و b ثوابت الشبكة البلورية [°] ، و تمثل النسبة الجيومغناطيسية [C/m].

θ زاوية الانعراج لبراغ. [°]

χ القابلية المغناطيسية. [-]

المؤشرات و الدلالات

Cub يدل على أن الاتجاه البلوري يكون في البنية المكعبة .

e كهربائي .

hkl . قرائن ميلر

i دليل الذرة التي رقمها i في الشبكة البلورية .

الاختصارات

GoF معامل التوافق أو معامل جودة التطابق. [-]

قائمة الرموز

RX الأشعة السينية.

المقدمة

تعتبر المادة بشكل عام "وظيفية"، إذا كانت لها خاصية مادية يمكن تطبيقها في أي مجال تكنولوجي. في الوقت الحالي يركز عدد كبير من الأبحاث على دراسة المواد متعددة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية، والتي يمكن استغلال العديد من خصائصها في عدة مجالات، فالمواد متعددة الخصائص الحديدية هي المواد التي تملك عدة خصائص حديدية مقترنة من أهمها: الحديدية الكهربائية، الحديدية المغناطيسية والحديدية المرئية، الخاصية الحديدية الكهربائية والمغناطيسية هما من أهم خصائص المواد المستعملة في التطبيقات التكنولوجية الهامة.

إن البحث عن مواد جديدة تسمى بالمواد متعددة الخصائص الحديدية "Multiferroiques Matériaux" ليس لأنها تجمع بين هذه الخصائص فقط بل لأنها تلعب دورا كبيرا جدا في مجال تخزين المعلومات والطاقة.

ويتعلق موضوع عملنا هذا بدراسة الخصائص البنيوية للمركب الحديد $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من أجل القيمتين $x=0.25-0.3$ ، حيث سنتطرق بالتفصيل في الفصل الأول إلى مبادئ انعراج الأشعة السينية على المساحيق من حيث طبيعة الأشعة، و كيفية إنتاجها، وانعراجها على المساحيق، أما في الفصل الثاني فسننتقل إلى مفهوم المواد متعددة الخصائص الحديدية، وأنواع خصائصها الحديدية، والبنية البلورية لها وتطبيقاتها، أما في الفصل الثالث والذي يمثل الجانب التجريبي، سندرس خصائص المركب BiFeO_3 الذي يمثل أساس هذه الفئة من المواد والذي على أساسه سندرس التركيب البنيوي البلوري للمركبين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ بواسطة انعراج الأشعة السينية، ثم معالجة بيانات الانعراج بطريقة ريتفلد Rietveld لتحسين دراسة البنية البلورية.

الفصل الأول

انعراج الأشعة السينية على المساحيق

I- انعراج الأشعة السينية على المساحيق

مقدمة:

أولى الخبراء والباحثين اهتماما كبيرا بالطرق التجريبية للكشف عن المواد الصلبة البلورية، فمن بين هذه التقنيات طريقة انعراج الأشعة السينية، فبواسطة انعراج هذا النوع من الإشعاعات يتم تحديد كل الأبعاد التي تتعلق بالبلور من زوايا وزمر فضائية... الخ . وهذا ما أتاح للعلماء معرفة و تحديد التركيب البلوري للعديد من المواد، كما استطاعوا تطبيق العديد من طرق الانعراج في المجالات الأخرى، وهذا ما أدى إلى ازدهار وتطور العلوم الأخرى.

لذلك سنحاول في هذا الفصل توضيح هذه التقنية من خلال تبيان طبيعة الأشعة X وطريقة إنتاجها ومن ثمة التعريف بأنواع طيفها المستمر والمتقطع، يليهما قانون براغ الذي يُختتم بالطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية على البلورات الأحادية والمسحوق .

I-1- نبذة تاريخية عن الأشعة السينية:

في عام 1895م قام العالم الألماني جورج رونتجن في فورتسبورغ في ألمانيا بتجاربه على سلوك الإلكترونات داخل أنبوب مفرغ جزئيا من الهواء، وعند تسليط فولتية عالية بين طرفي الأنبوب لاحظ ضوء باهت، نتيجة لتأين جزيئات الهواء المتبقية بواسطة الإلكترونات السريعة، وعند تسليط فرق كمون عالي، ومنع مرور الضوء داخل المختبر، لاحظ ضوء باهت على ورقة صغيرة مغطاة بسيانيد البوتاسيوم، موضوعة على منضدة تبعد 1 متر عن الأنبوب، وسبب الضوء الباهت هو فلورة سيانيد البوتاسيوم. درس سبب هذا التألق وتوصل إلى أنه لا يعود إلى الإلكترونات المنبعثة من الكاتود، لأنها لا تخترق زجاج الأنبوب وليس من الضوء الناتج عن العملية لأن الأنبوب مغلق بقطعة سميكة من الورق الأسود، لذلك استنتج بأن هذه الأشعة غير المعروفة تولدت نتيجة لتسليط جهد عالي بين الكاتود والأنود، لها قابلية على اختراق الزجاج وفلورة بعض المواد وأطلق عليها اسم الأشعة X لأنه لم يكن يعرف ماهيتها.

استخدمت الأشعة السينية في تصميم أنبوب يعث الأشعة السينية حيث استطاع العالم كوليدج سنة 1913م تصنيع كاتود الأشعة السينية الذي يتكون من فتيل التنغستن له القدرة على بعث الإلكترونات عند التسخين. وفي عام 1917م تمكن الأمريكي بوترو والألماني بوكي من تصنيع الشبكة التي تقوم بامتصاص الأشعة السينية المشتتة من جسم ما، ثم في سنة 1920م تمكن وبورز من شركة فيليبس الهولندية من تصميم الأنود الدوار بدلا من الأنود الثابت. أما في عام 1948م استطاع كوتلمان إنتاج مضخم الصورة. [6]

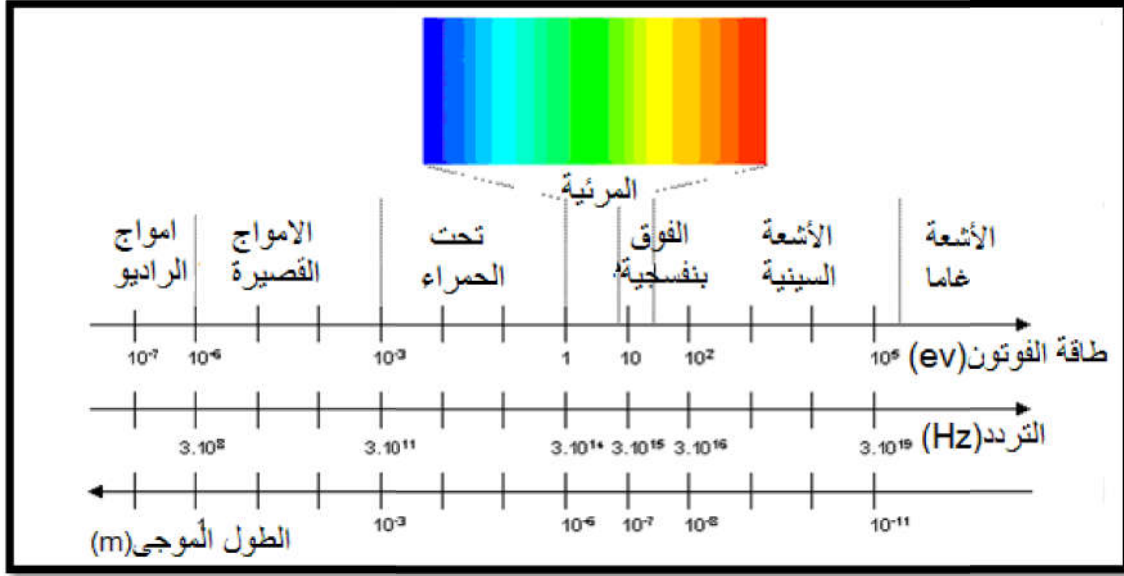
إن قوة هذه الأشعة التي بدت هائلة من خلال عبورها الجدران المعتمة و كشفها عن داخل جسم الإنسان أعطى لهذا الاكتشاف العلمي شهرة كبيرة. فتطورت الأبحاث حول استعمال هذه الأشعة في مجالات عدة، حيث كانت أول تطبيقاتها موجهة نحو دراسة البلورات، فبواسطة انعراج هذا النوع من الإشعاعات على الأجسام الصلبة أصبح بإمكان العلماء والباحثين تحديد كل أبعاد التي تتعلق بالبلور من زوايا وزمر فضائية... الخ، بعدما كان ذلك غير متاح من قبل إلا شكلياً فقط.

I-2- الأشعة السينية:

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

I-2-1- طبيعة الأشعة السينية:

الأشعة السينية في الأساس موجات كهرومغناطيسية مثل المرئية، فوق البنفسجية، تحت الحمراء القصيرة، أمواج الراديو أو الأشعة جاما، حيث يتم تقسيم، وتسمية هذه المجموعة من الأمواج حسب الطول الموجي كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (I-1): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية^[4].

تنسب بين نطاق يمتد بين الأشعة غاما العالية الطاقة و فوق البنفسجية الأقل طاقة وبالتالي فهي أشعة غير مؤينة ترددها كبير وطول موجتها صغير ويعبر عنه بالأنغستروم (Å)، إذ يتراوح بين (0.1–100 Å)، هذه الحدود ليست دقيقة فهي تختلف باختلاف طريقة إنتاجها أي ما يعادل مجال طاقي من (0.1–100 keV) فهذه الطاقة كافية لنقل الإلكترونات من الطبقات الداخلية للذرات بين المستويات^[5,7].

للأشعة السينية ميزات، حيث تملك أساسا طبيعة مشتركة تميزها في تفاعلاتها مع المادة، فالوسيط الذي يخص كلا منها : طول الموجة λ أو الطاقة E للفوتون الذي هو جسيم ذو كتلة معدومة، غير مشحون، ينتقل بسرعة الضوء، وينقل كمية طاقة مكممة E .

تملك الأشعة السينية ككل أشكال الطاقة المنبعثة خاصة مزدوجة موجية و جسيمية، يمكن تشبيهها في الحالة

الثانية بمجموعة جسيمات تنتشر بسرعة الضوء تعطى طاقتها ب:

$$(I.1)$$

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

حيث:

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

$$c : \text{سرعة الضوء (} c= 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \text{)}$$

$$\lambda : \text{الطول الموجي (m)}$$

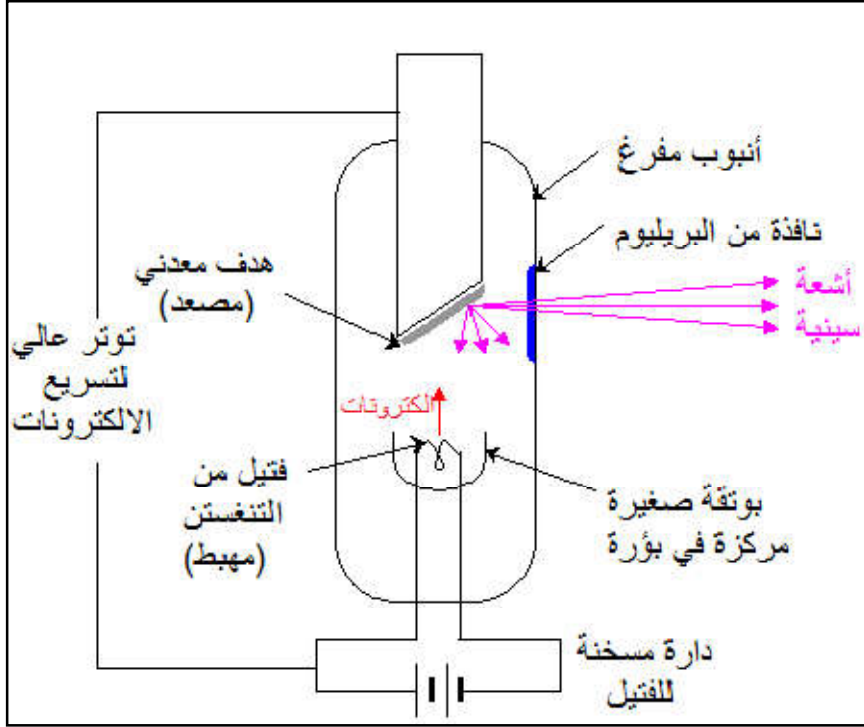
و بإدخال القيم العددية نحصل على علاقة بسيطة بين الطاقة والطول الموجي^[5]:

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

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5 إلى 2.5Å^[7].

2-2-I إنتاج الأشعة السينية :

تتولد الأشعة السينية من قصف هدف معين بالكاترونات ذات طاقة من 10 إلى 100 keV، حيث تنتج في أنابيب كما هو الحال في أنبوبة كوليديج التي تكون مفرغة من الهواء وتحوي إلكترودين، مهبط باعث للإلكترونات وهو عبارة عن فتيل مسخن من التنغستان ومصعد يمثل الهدف المعدني بالإضافة إلى نافذة من اليورانوم تسمح باستبعاد بعض الأطوال الموجية والسماح للبعض الآخر، كذلك بوتقة صغيرة مركزة للإلكترونات في بؤرة تحوي المهبط كما هو موضح في الشكل (2-I)^[4,9].



الشكل (2-I): أنبوبة كوليديج [4].

تعتمد فكرة جهاز إنتاج الأشعة السينية على إصدار الإلكترونات من المهبط، فتسرع تحت فرق كمون عالي

في اتجاه الهدف (المصعد) فتنبعث الأشعة السينية حسب الآليتين التاليتين:

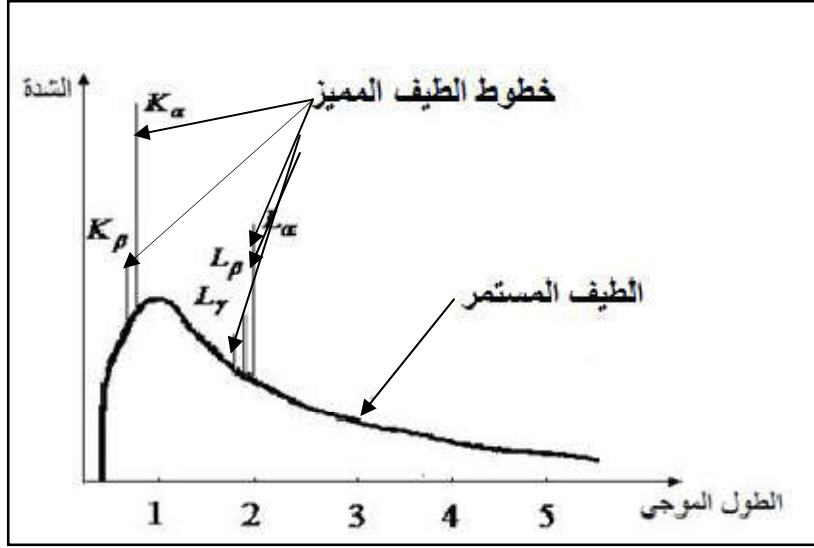
أ- كبح الإلكترونات من طرف ذرات الهدف ينشأ عنها إشعاع مستمر يسمى أيضا بإشعاع الكبح أو إشعاع التوقف (Bremsstrahlung) .

ب-الإلكترونات المسرعة تملك طاقة كافية لإثارة بعض ذرات الهدف فتضطرب طبقاتها الإلكترونية الداخلية، هذه الذرات المثارة تصدر أشعة سينية لترجع إلى الحالة الأساسية ويسمى هذا الانبعاث بالإشعاع المميز لأنه يتعلق بتركيب مادة المصعد.

إنّ التوزيع الطيفي للأشعة السينية مكوّن من طيف مستمر وطيف مميز للمادة كما هو موضّح في الشكل

(3-I). حيث أنّ جزء صغير ما يقارب 1 % من الطاقة الحركية للإلكترونات يتحوّل إلى أشعة سينية أما 99 %

المتبقية فتحوّل إلى طاقة حرارية لذلك يبرّد الهدف بواسطة أنابيب دقيقة يمر خلالها ماء التبريد [4,5].

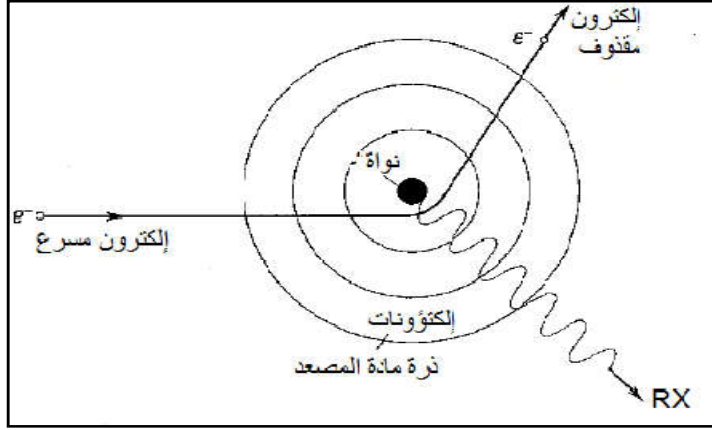


الشكل (I-3): طيف الأشعة السينية [8].

I-2-2-1- الطيف المستمر:

يطلق على الإشعاع الكهرومغناطيسي الناتج عن التباطؤ المفاجئ لحزمة الإلكترونات المسلطة على المصعد، بالطيف المستمر أو بإشعاع الفرمة. يتولد نتيجة لما يحدث للإلكترونات المكونة للحزمة الواردة على المصعد، حيث أنّها تعاني من حدوث تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات الهدف نظرا لأن كل جسيم مشحون مسرّع عند تباطؤه يمكن أن يولّد إشعاعا، أما الانقطاع المفاجئ للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحوّل الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة .

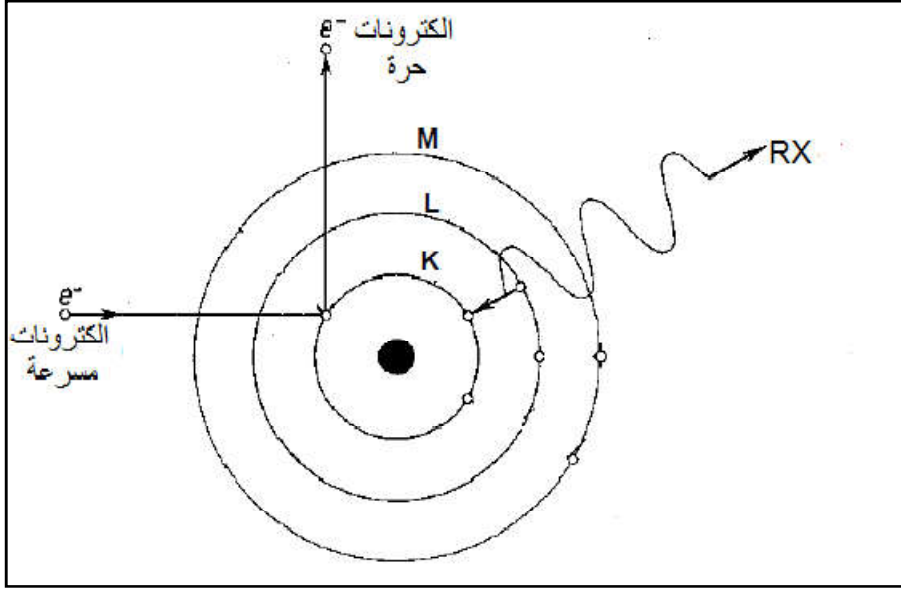
إنّ كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري (Z) لمادة المصعد، لذلك يستخدم عادة مصعد من عنصر ذي عدد ذري كبير و يطبق عليها جهد كهربائي مرتفع [2،10].



الشكل (I-4): رسم توضيحي للطيف المستمر [11].

I-2-2-2- الطيف المميز :

يسمى أيضا بطيف الخطوط هو مميّز لمادة المصعد، لأنّه ينتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة الهدف. يكون للإلكترونات المسرّعة ما يكفي من الطاقة لجعل الإلكترونات التي تشغل مدارات داخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى أو تتحرر خارج الذرة. ويحدث بعد ذلك أن تحتل الكترونات المستويات الأخرى تلك المنطقة، يصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة كما هو موضّح في الشكل (I-5). وهو ما يحدث لإلكترون في الطبقة k حيث يتلقى قدرا من الطاقة يجعله يتحرر من الذرة وعندما تؤين الطبقة k من الذرة (انتزع منها إلكترون)، فإن إلكترونات من الطبقة L أو M يحتل المكان الشاغر فيعطي أشعة سينية [8].



الشكل (I - 5): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية^[11].

يتغير الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة بتغير نوع مادة الهدف المستخدم في أنابيب توليد الأشعة X .

الجدول التالي (I - 1) يعطي بعض الأطوال الموجية للخطوط المميزة.

العناصر	$K_{a1}(\text{Å})$	$K_{a2}(\text{Å})$	$K_{\beta1}(\text{Å})$	$K_{\beta2}(\text{Å})$
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

الجدول (I-1): الأطوال الموجية للخطوط k المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX^[9].

I-3- انعراج الأشعة السينية :

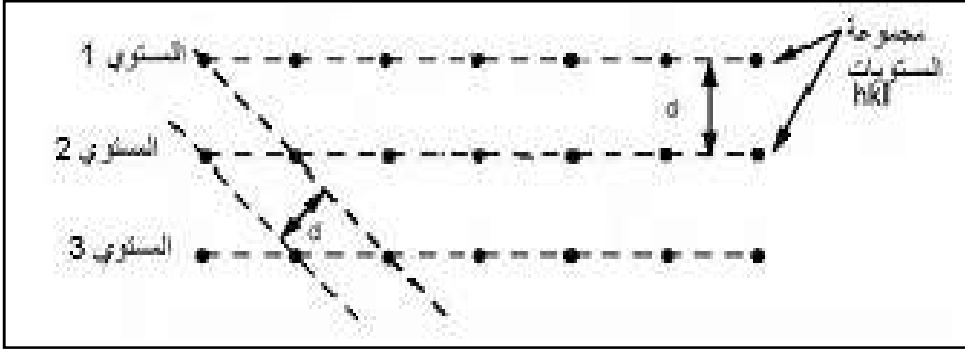
من المعلوم أنه بإمكان أي شخص رؤية الأشياء عن طريق الضوء المرئي والعين المجردة فإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، أو أيوناتها أو جزيئاتها في بلوراتها، فلذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، عموماً المادة عبارة عن جسم متعدد البلورات مكوّنة من عدد كبير من البلورات الأحادية؛ هو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية d_{hkl} حيث (hkl) قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [5,12].

I-3-1- مفهوم الانعراج:

الانعراج 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 شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي. فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور أو كان الفرق في الطور يساوي مرة، مرتين أو 3 مرات من الطول الموجي فإن التداخل بناء و يعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام و يعطي نقطة مظلمة [13].

I-3-2- المستويات الشبكية :

إن الذرات تنظم في البلورة على ثلاثة اتجاهات، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنّها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية و متساوية التباعد و تسمى بالمستويات الشبكية و الشكل (I-6) يوضّح ذلك.



الشكل (I-6): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [9].

هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار مستويات شبكية، و كل طريقة تشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [9].

I-3-3- قانون براغ :

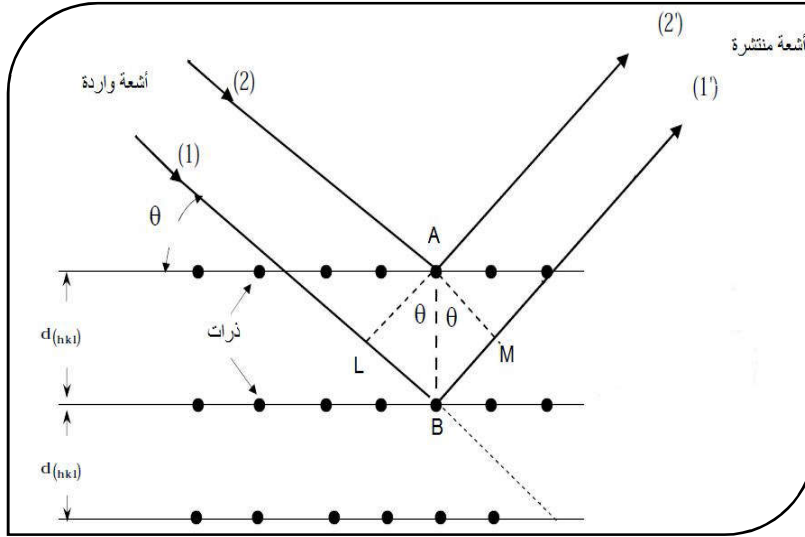
تعتمد طريق انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها، على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات و وجد أن الحزمة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناءا . ويمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية:

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

حيث: n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس

θ : زاوية إنعراج الأشعة.

λ : طول الموجة.



الشكل (I-7): شكل توضيحي يمثل طريقة استنتاج قانون براغ [4].

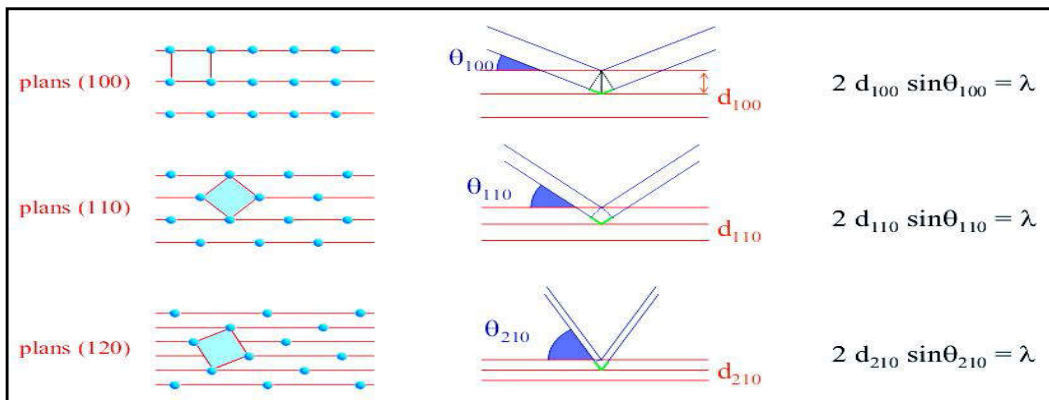
النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة البراغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ شرطاً أساسياً لحدوث انعكاسات براغ

وهذا ما يوضح عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري [15، 14].

من قانون البراغ نستنتج المسافة الشبكية d_{hkl} لكل مستوى و بالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (c,b,a)

ومن ثم تحديد الزمر الفضائية. حيث أنه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة

(الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} كما هو موضح في الشكل (I-8).



الشكل (I-8): شكل يوضح العلاقة بين اتجاه البلورة و المسافات الشبكية d_{hkl} المحسوبة [16].

I-4-4- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية :

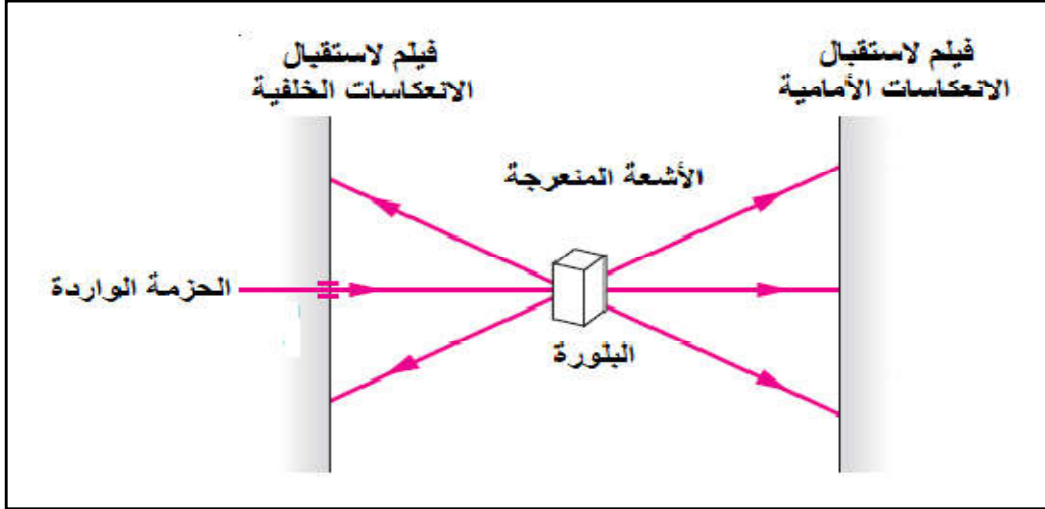
توجد طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي، و لا يحدث انعراج الأشعة السينية إلا إذا توافقت قيم θ و λ و حققت شرط براغ، بمعنى أنه بصفة عامة لا تنعكس حزمة من الأشعة السينية إذا سقطت على بلورة بأي زاوية اختيارية. و من الناحية التجريبية يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم λ أو θ [17,8].

I-4-1- الانعراج من البلورات الأحادية :

البلورة الأحادية هي التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء، بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي انقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية).
إن انعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو إحدى الطرق العملية الرئيسية لتحديد التركيب البلوري و الجزئي، و تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة و تسجيل شكل الانعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناقل بها عدادات لقياس شدة البيانات [7,8].

I-4-1-1- طريقة فون لاوي :

في هذه الطريقة، تسقط حزمة من الأشعة السينية البيضاء (متعددة الطول الموجي) على بلورة أحادية ثابتة، و تختار البلورة حينئذ الموجات ذات الطول الموجي λ التي تسقط بالزاوية θ التي تحقق تداخلا بناء للأشعة المنعرجة من المستويات الذرية ذات المسافة البينية d طبقا لقانون براغ .



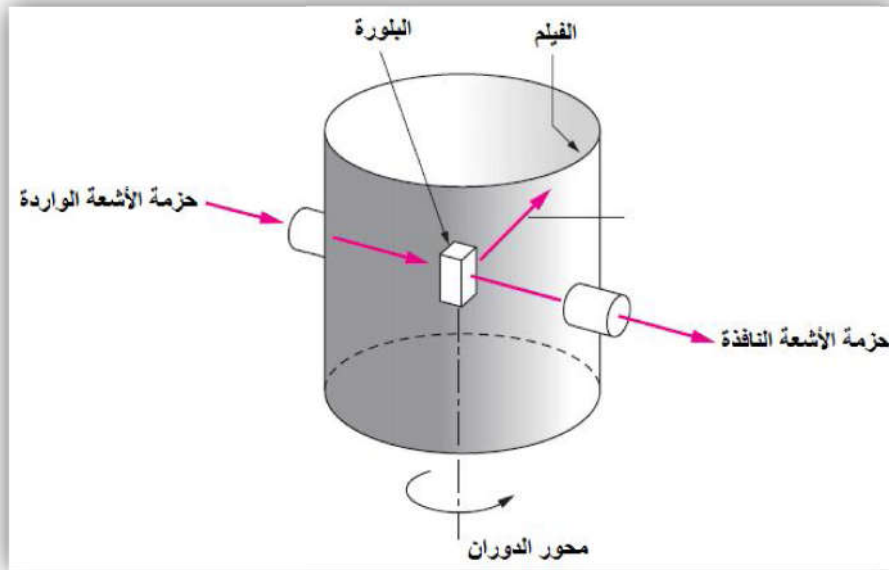
الشكل (I - 9) : رسم توضيحي لتجربة فون لاوي [18].

يوضح الشكل (I - 9) تركيب آلة تصوير لاوي، حيث يستخدم لها منبوع للأشعة السينية يعطي طيفا مستمرا من الموجات يتراوح بين 0.2 إلى 2 أنغستروم. تسقط هذه الأشعة على مجموعة من الثقوب المجمععة تقع على خط مستقيم فتخرج منها على هيئة حزمة ضيقة، كما تنعكس هذه الحزمة على بلورة أحادية قد لا تزيد أبعادها على مليمتر واحد. لذلك يوضع لوح فوتوغرافي مستوي داخل حامل لاستقبال للأشعة المنعرجة. بحيث يكون للحامل وضعان : الأول و يقع خلف البلورة ليستقبل الأشعة المنعرجة بالنفاذ أما الوضع الثاني فيكون أمام البلورة ليستقبل الأشعة بالانعكاس. وتتكون عندئذ الصورة الناتجة عن الانعراج على هيئة مجموعة نقط.

بما أن المستويات العارضة بالبلورة تنتقي الطول الموجي الذي يحقق قانون براغ فإن صور لاوي يجب أن توضح تماثل البلورة بالنسبة للأشعة الساقطة عليها [17].

I-4-1-2- طريقة البلورة الدوارة:

في هذه الطريقة، تدور بلورة أحادية حول محورها داخل الفيلم اسطواني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X الوحيدة اللون ذات الطول الموجي λ . إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير الزاوية بين المستويات البلورية و حزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ التي تحقق قانون براغ [12]



الشكل (I - 10): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة [18].

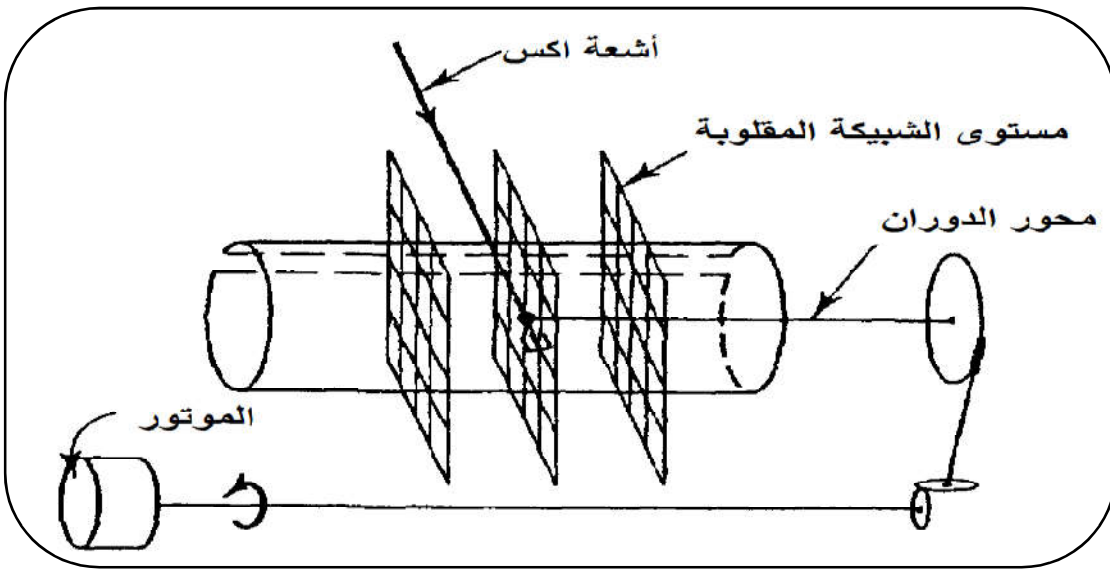
يوضح الشكل (I-10) رسم تبسيطي لتجربة بلورة تدور حول محور ثابت فيها بحيث يأخذ الفيلم الفوتوغرافي شكلا اسطوانيا، كما يشترط أن ينطبق محور الاسطوانة على المحور الدوار الذي تركيب عليه البلورة الأحادية، و أبعاد البلورات تقل عادة عن مليمتر واحد، فعندما تسقط حزمة ضيقة من الأشعة السينية أحادية الموجة على البلورة أثناء دورانها حول محور ثابت فيها يحدث الانعراج من المستويات لها المسافة d عندما تحقق زاوية السقوط θ قانون براغ، حيث تظهر الانعكاسات في طبقات أفقية، فمثلا الانعراج الناشئ من جميع المستويات التي توازي محور الدوران يقع في مستوي أفقي، ويقع الانعراج الناشئ من المستويات المائلة على المحور في طبقات تقع أعلى و أسفل المستوي الأفقي [17].

I-4-1-3 طريقة الأفلام المتحركة :

طريقة الفيلم المتحرك الموضحة في الشكل (I - 11) تعود إلى وايزنبرغ، وهي تختلف عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط، حيث تستخدم حواجز أسطوانية توضع بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة إلا التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي

تكون خطا واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل أسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

يتم تجميع الانعكاسات على فيلم أثناء دوران البلورة بزاوية 180^0 وتحريك حامل الفيلم بحيث تكون حركة البلورة والفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فإن جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد أي المكونة لخط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله [8].



الشكل (11-I): تركيب تجريبي يُوضح كاميرا وايزنبرغ [8].

I-4-2 الانعراج من المساحيق:

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكون حبيبات المسحوق وتتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن حتى تكون منها عينة لتصوير الانعراج .

I-4-2-1- تعريف المسحوق :

يعرف المسحوق في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات التي تكون من رتبة الميكرومتر، هذه

البلورات الصغيرة جدا في الحجم تكوّن حبيبات المسحوق التي تعرف ب (le grain) وتكون موزعة بشكل

عشوائي، وبالتالي فهي تحوي عائلة من المستويات الشبكية (hkl) التي تحقق قانون براغ [8].

إن تحضير العينة لدراساتها بنيويا يعتبر مرحلة مهمة جدا من اجل الحصول على أفضل النتائج. لهذا يجب أن

نأخذ في عين الاعتبار ثلاث عوامل مهمة :

➤ **عامل الإحصاء:** وهو مرتبط بكمية المادة التي يحدث من خلالها الانعراج بمعنى عدد البلورات عند

الانعراج. للحصول على أفضل إحصاء يجب تعريض أكبر حجم من العينة للأشعة من خلال التحكم

بتدوير حامل العينة في جهاز الانعراج.

➤ **حجم الحبيبات البلورية :** من أجل تجنب ظاهرة امتصاص الأشعة، و تهيح البنية الذرية من الضروري

التعامل مع حبيبات صغيرة الحجم. من أجل عينة متوسطة الامتصاص، يجب العمل على حبيبات بلورية

ذات حجم أقل من أو يساوي $10\mu\text{m}$.

➤ **اتجاهات الحبيبات البلورية:** من أجل توزيع غير عشوائي للاتجاهات البلورية للحبيبات يعطى بالتأكيد

اتجاهات مفضلة للانعراج. والذي يظهر كخطوط واضحة في مخطط الانعراج.

تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج الأولى تعرف بآلية دييبي - شيرر أما الثانية جهاز الانعراج

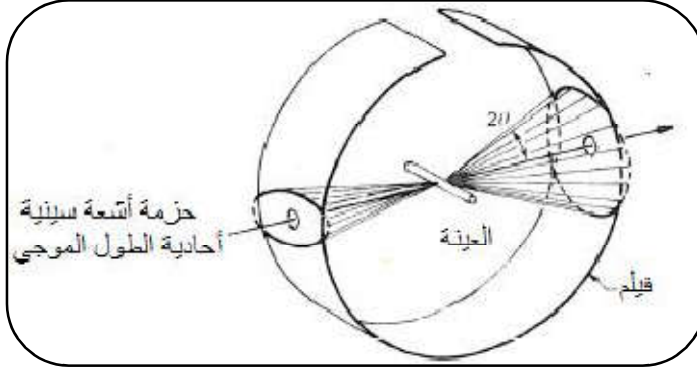
الآلي من المساحيق لكن المبدأ واحد في كلاهما [8,19].

I-4-2-2- آلية دييبي و شيرر :

في هذه الآلية يتم تسجيل طيف الانعراج على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تسمى بغرفة

دييبي - شيرر، حيث توضع العينة على محور الكاميرا ويتم توجيه الشعاع الساقط عموديا على المسحوق،

فتشكل الأشعة المنعكسة من المستوي (hkl) مخروط يقطع شريحة الفيلم في خطوط بنصف زاوية 2θ ، فإذا أخذنا بعين الاعتبار الانعراج من قبل عدة عائلات من المستويات فالنتيجة هي سلسلة من المخاريط تتقاسم نفس القمة ويكون شكل الانعراج كما هو موضح في الشكل (I-13) .

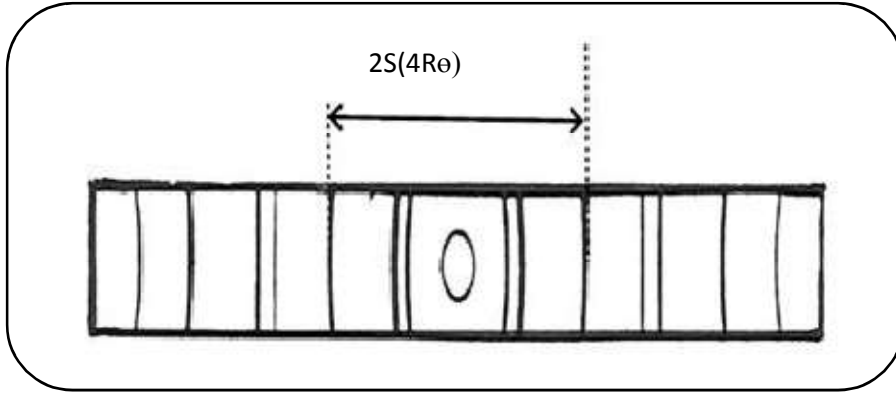


الشكل (I-12) : آلية دييبي - شيرر [12].

أما عند بسط الشريحة يكون شكل الانعراج حلقات كما هو موضح في الشكل (I-13). حيث يتكون كل نصف قرص على الفيلم الحساس من عدد كبير من النقط الصغيرة كل نقطة صادرة من بلورة منفردة ولكن النقط تقع متقاربة من بعضها البعض حتى أنها تبدو كخط متصل. ومن قياس موقع أي خط على الفيلم يمكن تعيين قيمة θ وبمعرفة طول موجة الأشعة λ ، ويمكن حساب المسافة البينية لهذه المستويات التي صنعت خط. فإذا كان R هو نصف قطر الفيلم، $2S$ هي المسافة بين خطين متماثلين على الفيلم فإن [8,14,19].

(4-I)

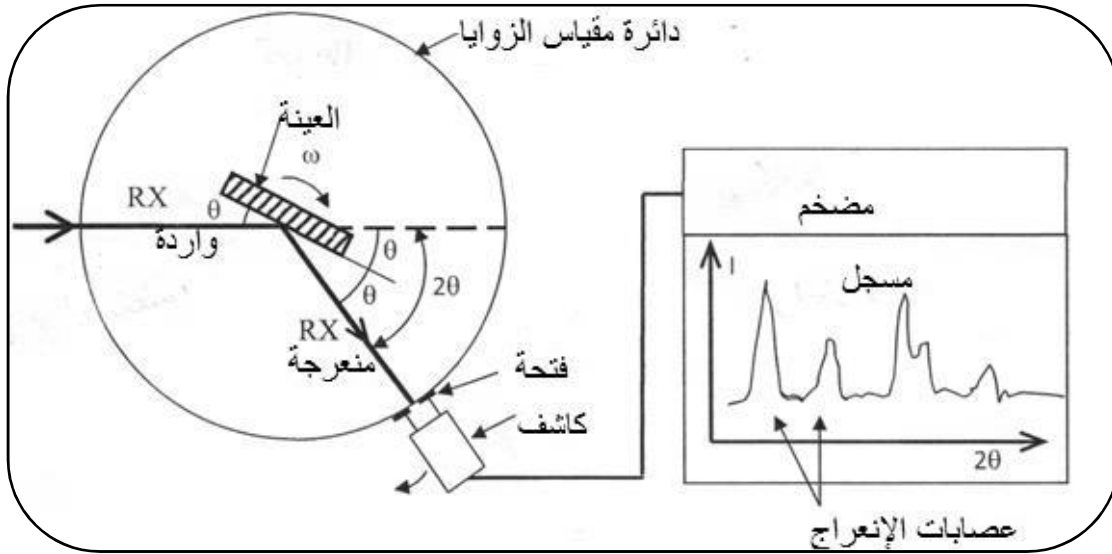
$$2\theta = S/R$$



الشكل (I - 13): شكل الحلقات المتحصل عليه بعد الانعراج في طريقة ديبي- شيرر [21].

I-4-2-3- جهاز الانعراج الآلي :

صمم هذا الجهاز ليعمل وفقا لطريقة ديبي وشيرر باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، حيث يتألف الجهاز من أنبوبة توليد الأشعة أحادية الطول الموجي، كذلك حامل العينة الذي يكون على شكل شريحة مستوية يمكنها أن تدور، بالإضافة إلى كاشف الأشعة السينية، ومقياس مدرج لتحديد الزوايا كما هو موضح في الشكل (I - 14). فعند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكون أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها بحيث يكون دوران العداد مصحوبا آليا بدوران العينة بزاوية θ وهذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والانعكاس منها متساويتين دائما، وهو النظام الضروري للاحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة [8].



الشكل (I-14): التركيب التجريبي لجهاز الانعراج الآلي^[9].

وتعتبر هذه الآلية دقيقة في معلوماتها، حيث يتم التسجيل فيها باستعمال عداد يعمل بصفة أوتوماتيكية فعندما يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة لكمية الإشعاع I بدلالة 2θ ، إذ إن هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين I ، d_{hkl} أو θ_{hkl} . ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات ($d_{hkl}-I$) أو ($\theta_{hkl}-I$) انطلاقاً من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، هذه القوائم تم إعدادها مسبقاً ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ب(A.S.T.M). ويمكن من خلالها تعيين وسائط الخلية البلورية والطور وبالتالي تحديد ماهية المادة^[20].

I-5- كاشفات الأشعة السينية :

I-5-1- الشاشة الفلورية:

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين المجردة، إلا أنه يمكن جعلها تدرك بالعين وذلك بفضل الظاهرة الفلورية، فعندما تسقط الأشعة على بعض المواد، فإن هذه الأخيرة تصدر ضوءاً مرئياً، وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من الشاشة المترسبة عليها تلك المادة أكثر سطوعاً^[8].

I-5-2- الأغشية الفوتوغرافية:

استمر استخدام الأغشية (الأفلام) الفوتوغرافية للعديد من السنين كأداة لتحديد مواقع وشدة الخطوط في أنماط الانعراج، وإن اتجه العمل في التقنيات الأحدث إلى نبذ هذه الطريقة [8].

I-5-3- العدادات الغازية Gas Counters:

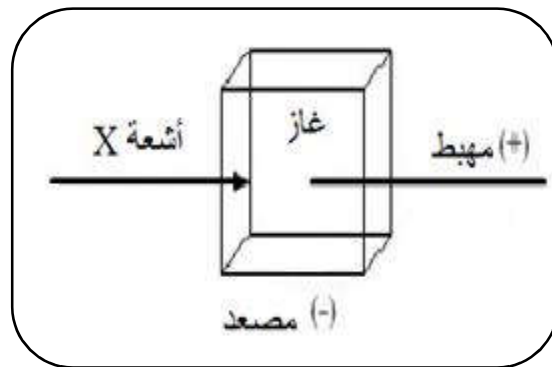
تستخدم العدادات في كواشف الإشعاعات بصفة عامة، فهي عنصر مهم يتم من خلاله قياس مقادير خاصة للتعبير عن عدد فوتونات الأشعة، تصنف العدادات إلى عدة أنواع، يمكن أن نذكر منها :

I-5-3-1- عداد جيجر-مولر Geiger-Müller:

يطبق فرق جهد بين المهبط والمصعد، وبالتالي ينشأ مجال كهربائي شديد في محيط القطب الموجب. يدخل فوتون الأشعة السينية لعلبة العداد ويقوم بتأيين ذرة الغاز الذي يملأ هذه العلبه غاز نادر (Ar, Xe)، وبالتالي يحرر إلكترون وهذا الأخير يسرع بواسطة المجال الكهربائي، ثم يأتي تأييين ذرة من مادة السلك المكون للقطب الموجب وتحرير إلكترون جديد. الإلكترون المحرر خلال دورته يمكن أن يأيين ذرة أخرى في المهبط... الخ.

يتسبب الحقل الكهربائي في ظاهرة تسريع (تعجيل) هذه الظاهرة وبالتالي في تفريغ كهربائي بين القطبين،

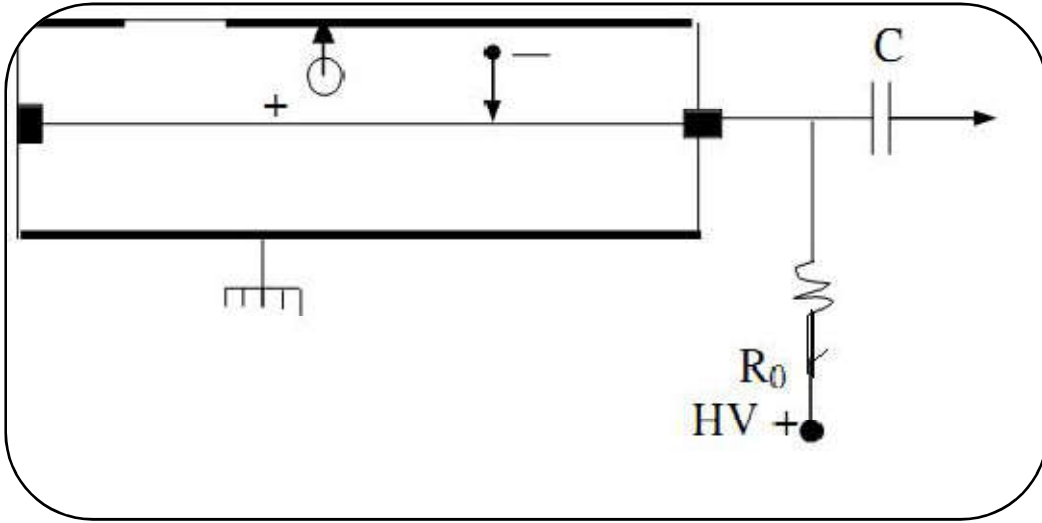
إذن كل فوتون X يتسبب في تفريغ كهربائي وبالتالي يكفي أن نقوم بحساب عدد التفريغات في هذا العداد [7].



الشكل (I - 15): مبدأ عمل عداد جيجر-مولر [7].

I-5-3-2- العداد التناسبي PROPORTIONAL COUNTER :

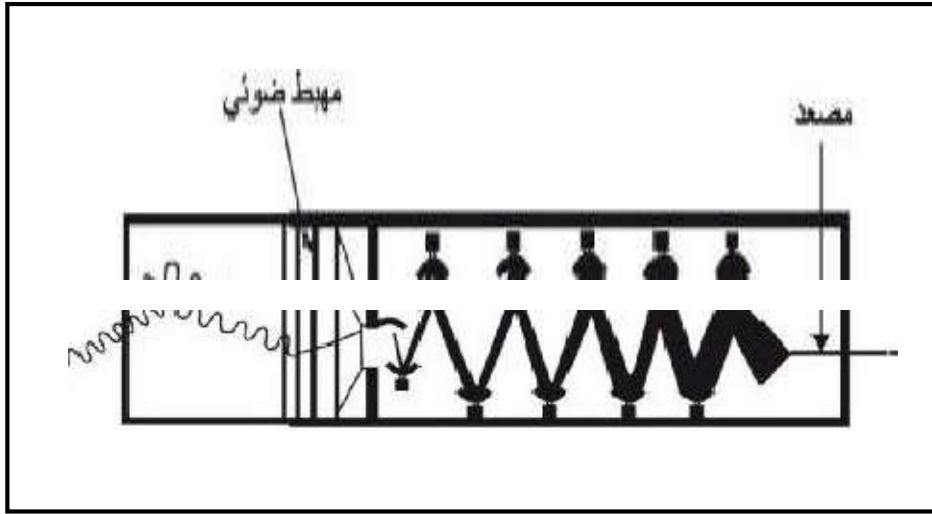
يتكون هذا النوع من العدادات من أسطوانة ناقلة تحوي غاز، ومبدأ عمله هو نفس مبدأ عمل عداد جيجر ولكن فرق الجهد المطبق في هذه الحالة يكون ضعيفا (4000-1000 V). إن الإلكترون المحرر من ذرة الغاز المتأين لا يملك ما يكفي من الطاقة لتأين ذرة من ذرات المادة المكونة للقطب الموجب (المهبط). بل نقوم ببساطة بقياس الشحنة الكهربائية المسجلة من طرف المهبط والتي هي متناسبة مع عدد فوتونات الأشعة X [7,22].



الشكل (I-16): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل العداد التناسبي [23].

I-5-3-3- العداد الوميضي Scintillation Counter :

في هذا النوع من العدادات يتضمن مادة تسمى وماض كبلورة يودات الصوديوم NaI، والتي يتم جمع الفوتونات X عليها. وتثار الكثرونات المادة تحت تأثير هذه الفوتونات وعند رجوعها للحالة الأساسية تقوم بعملية انبعاث لإشعاع تفلور في المجال المرئي، والذي يقاس بواسطة خلية كهروضوئية حيث يتم تضخيم الإشارة المتحصل عليها. عمليا، من أجل القياسات الكمية نستخدم العدادات التناسبية أو عداد الوميض، ويستخدم عداد جيجر أساسا للكشف عن الإشعاع [7,22].



الشكل (I-17): شكل توضيحي لمبدأ عمل العداد الوميضي^[23].

I-6-دراسة مخطط الانعراج من خلال المساحيق:

الانعراج من مسحوق يسمح بمعرفة عدة معلومات مهمة من خلال معرفة الدالة $I=f(2\theta)$ و التي تمثل

إسقاط في بعد واحد للفضاء العكسي ثلاثي الأبعاد (d_{hkl}).

I-6-1-وضعية خطوط أشعة الانعراج:

مخطط الانعراج يميز مركب عن آخر من خلال موقع الخطوط، و الذي تحدده الوضعية الزاوية θ_{hkl} للأشعة

من خلال معادلة براغ :

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

λ : هو طول الموجة للشعاع الساقط.

بمعرفة الزوايا θ_{hkl} نستنتج البعد بين المسنويات البنية البلورية d_{hkl} التي تمكننا من تحديد نوع البنية أو

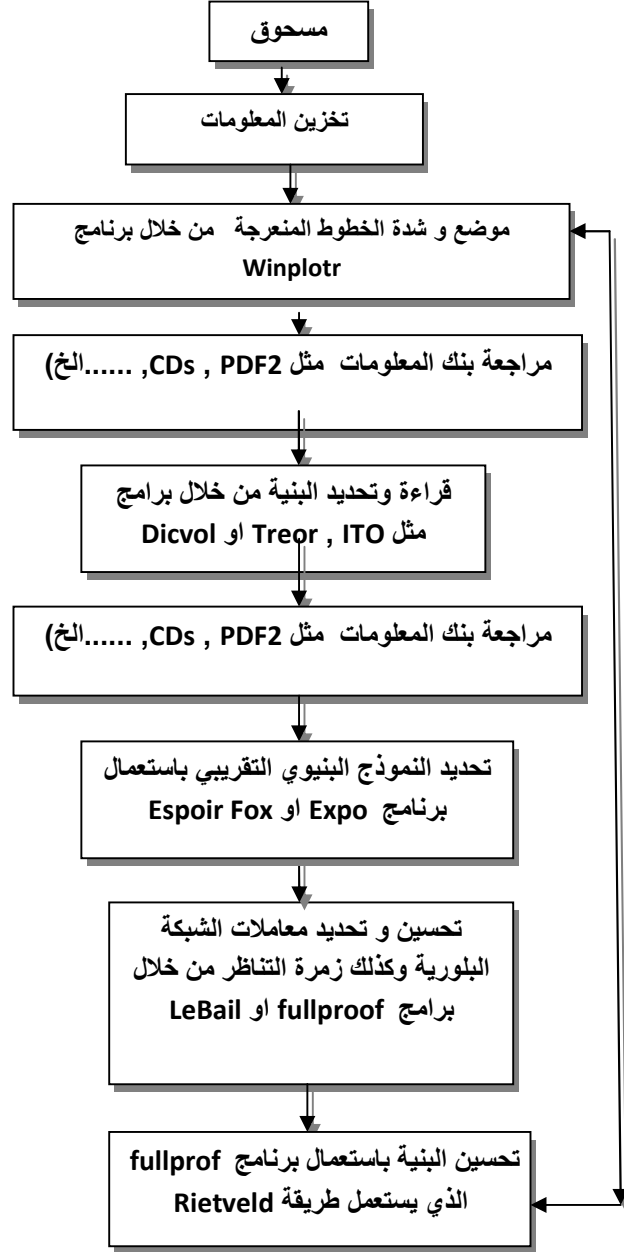
الأطوار الموجودة في العينة من خلال مقارنتها مع المحسوبة و المخزنة في بنك معلومات خاص بعلم البلورات (مثل

ملفات JCPDS^[2]).

I-6-2- مراحل تحديد البنية البلورية انطلاقا من مخطط الانعراج:

إن التحديد الرقمي للبنية البلورية من خلال برامج حاسوبية أصبح متاح من خلال طريقة ab-initio و

التي تعتمد على عدة مراحل أو خوارزمية نلخصها كما يلي:



الشكل (I-18): مخطط مراحل تحديد البنية البلورية^[12].

I-6-3-تحسين نتائج الانعراج باستخدام طريقة ريتفلد **Rietveld**: في عام 1969 قام

العالم Rietveld بوضع طريقة لتحسين البنية انطلاقاً من مخطط الانعراج خلال مسح، و معرفة بالتقريب

بنية العينة .

تعد هذه الطريقة من أبرز الطرق الجيدة لتحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية، حيث تعتبر من الإجراءات فعالية لتحليل المخططات البيانية لانعراج الأشعة السينية من المساحيق، ويمكن استخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد. حيث أنها تعتمد في تحليلها على الفرق بين المنحنى النظري (النموذج المفترض) والمنحنى التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج. حيث يتم فيها مراعاة معامل التوافق GOF لمراقبة جودة التحسين، ولكي يتحقق التوافق يجب أن يتقارب هذا المعامل من الواحد الصحيح .

ويمكن كتابة العلاقة النظرية لمعامل التوافق بالشكل التالي :

$$(I-5) \quad (GOF)^2 = \left(\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right)^2 = \left[\frac{\sum NW_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]$$

حيث

R-expected : R_{exp}

R-weighted : R_{WP}

تعطى علاقتهما كما يلي :

$$(I-6) \quad R_{exp} = 100: \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(I-7) \quad R_{WP} = 100: \left[\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i (y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

هناك كذلك المعامل p (**R-pattern**) الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$(I - 8) \quad R_p = 100: \left[\frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{y_{iobs}} \right]$$

في العلاقات السابقة نعرف مايلي :

GOF:معامل التوافق

R_{exp}: معامل الثقة أو المطابقة

R_{WP}: معامل الوزن

R_p: معامل شكل الانعراج

W_i:الوزن الإحصائي

y_{i obs} و **y_{i calc}**: الشدة الملاحظة (التجريبية) والحسابية (النظرية) الموافقة للموضع i على التوالي .

($N - P + C$):عدد درجات الحرية (N عدد نقاط الرسم البياني ، P عدد الوسائط المحسنة و C عدد

القيود المطبقة على الوسائط المحسنة) [52,54,56].

كما يأخذ في عين الاعتبار أثناء التحسين تأثير ظروف التجربة أثناء انعراج الأشعة منها ما يتعلق بالجهاز

الانعراج في حد ذاته مثل حيود وتباعدها حزمة الأشعة الساقطة و تغير طول موجة الأشعة بالنسبة للمصدر.عرض

فتحات الانعراج سوء العينة من حيث استواء سطحها.

يظهر تأثير هذه الظروف من خلال عرض و ارتفاع خطوط الانعراج و معادلة **C. Gaglioti** توضح هذا

التأثير [4]

حيث:

$$(I - 9) \quad H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

H هو عرض منتصف خط الشعاع المنعرج للبراغ الموجود عند الزاوية 2θ

الخلاصة :

تم التطرق في هذا الفصل إلى انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعيتها الأحادية البلورة والمسحوق، تعتمد هذه التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه آنفاً وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة، بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها، وأخيراً انعراجها على البلورات معقبين فيه بشكل غير مستفيض عن مفهوم الانعراج وبعض الطرق التجريبية له وانعراجها من المساحيق وطريقة تحسين رتفلد Rietveld للبنى البلورية.

الفصل الثاني

المواد متعددة الخصائص الحديدية

II- المواد متعددة الخصائص الحديدية**مقدمة:**

المواد متعددة الخصائص الحديدية هي مواد تجمع بين العديد من الخصائص الحديدية مثل (الحديدية المغناطيسية، الحديدية الكهربائية، الحديدية المرونية...)، الخاصية المغناطيسية والكهربائية هما خاصيتا المادة الأصل في التطبيقات التكنولوجية الهامة.

في هذا الفصل سنتطرق إلى المفاهيم الأساسية لهذه الخصائص وكذلك الدراسة البنيوية لها، حيث اعتمدنا على الأبحاث المنشورة في هذا الموضوع .

II-1- الخصائص العامة للمواد متعددة الخصائص الحديدية:**II-1-1- الخصائص الحديدية: توجد ثلاث أنواع من الخصائص الحديدية:**

- حديدية كهربائية (الفيروكهربائية).
- حديدية مغناطيسية (الفيرومغناطيسية)
- حديدية مرونية (الفيرومرونية)

II-1-1-1- الحديدية الكهربائية:

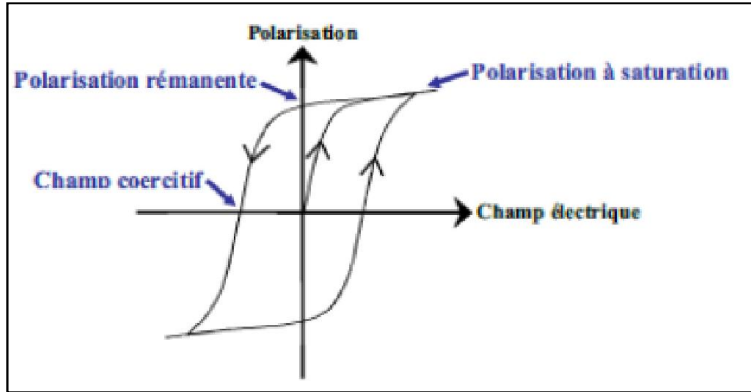
هي وجود استقطاب كهربائي وعفوي مستقر يتجلى على شكل انزياح ذري جماعي، و الذي يمكن عكسه بتطبيق حقل كهربائي خارجي، إن ميزة المادة الحديدية الكهربائية هي دورة التباطؤ للاستقطاب كدالة في الحقل الكهربائي المطبق.

تعتبر دراسة المواد الكهربائية الحديدية حديثة نسبياً في أوائل عام 1950، واكتشاف الأكاسيد

الكهروحديدية البسيطة من بنية perovskite التي تقدمت في فهم هذه الخاصية.

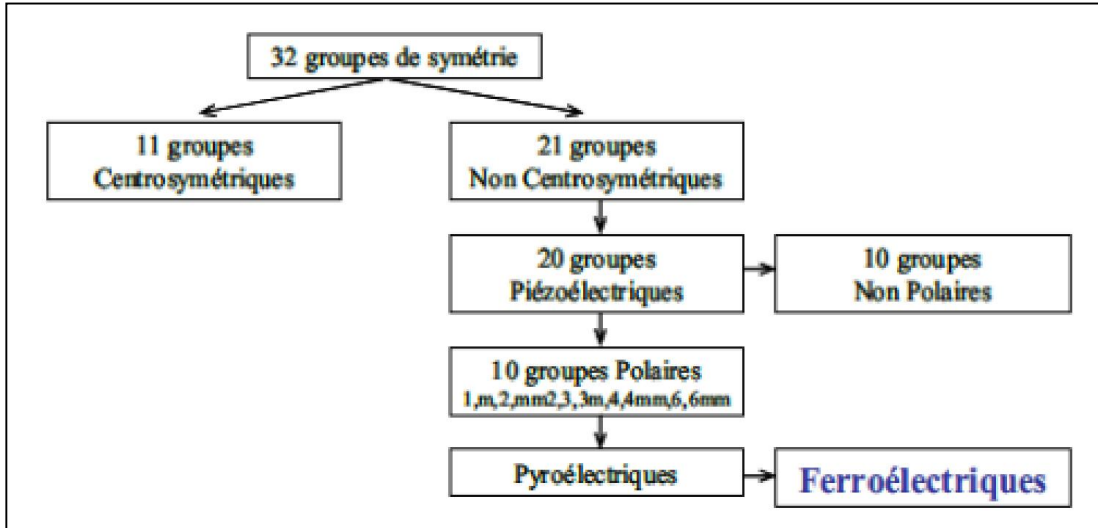
اليوم، يتم استخدام المواد الفيروكهربائية على نطاق واسع في الالكترونات الدقيقة، بسبب خصائصها العازلة التي يمكن تعديلها مع التركيب الكيميائي أو تشكيل مواد جديدة. يتم استخدامها لإنشاء مكونات مختلفة مثل: الفلاتر والمكثفات... إلخ .

يتميز المركب الفيروكهربائي بوجود استقطاب عفوي، والذي يمكن إرجاعه من خلال تطبيق حقل كهربائي. تظهر دورة الاستقطاب لمركب فيروكهربائي في الشكل (II-1) هذه الحلقة هي حلقة المسترة والتي تشبه بقوة حلقة التمغنط. يرتبط وجود العزم الكهربائي مباشرة بالبنية البلورية للمركب. يأتي الاستقطاب المجهري من وجود عزم ثنائي القطب بين أيونات من إشارات معاكسة على النطاق المجهري وتشريد الكاتيونات الذي يتعلق بمركز barycenter للأيونات. المركب الفيروكهربائي بالضرورة هو بنية غير مركزية [4].



الشكل (II-1): دورة الاستقطاب لمركب كهروحيدي [4].

قد يكون للمركب غير المركزي نواة ذات خواص كهربائية مختلفة بناءً على مجموعة التماثل الخاصة به الشكل (II-2) المركبات الكهروضوئية هي مجموعة فرعية من المركبات البيروكهربائية (التي يختلف استقطابها العفوي مع درجة الحرارة) التي تنتمي إلى المجموعات القطبية للمركبات الكهروانضغاطية (التي يجرى فيها حقل كهربائي تشوهًا، أو على العكس من ذلك يسبب الإجهاد الميكانيكي استقطابًا كهربائيًا). وبالتالي فإن المركب الفيروكهربائي هو كهروحراري وكهروانضغاطي، ولكن العكس ليس صحيحًا. [4]



الشكل (2-II): الخصائص الكهربائية لمجموعات نقاط التماثل المختلفة [4].

II.1-1-2- الحديدية المغناطيسية :

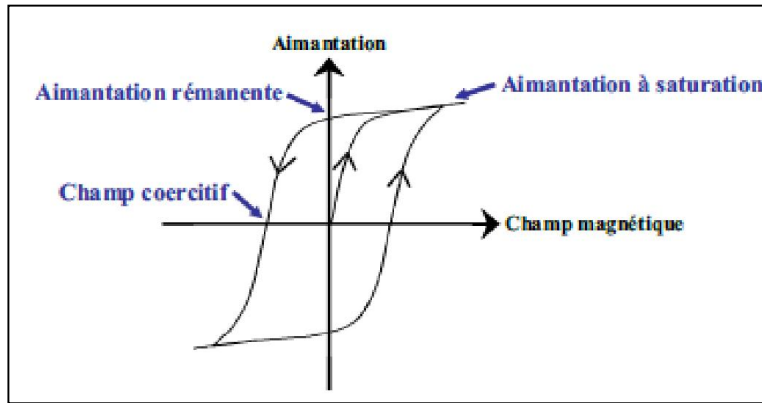
هي وجود تمغنط مغناطيسي عفوي مستقر يمكن عكسه بتطبيق حقل مغناطيسي خارجي. وهي الآلية الأساسية التي تشكل بها بعض المواد (مثل الحديد) مغناطيسا دائما، أو المواد التي تنجذب إلى المغناطيس. تستجيب المواد بشكل ضعيف للمجالات المغناطيسية بثلاثة أنواع الاستجابة: الضد مغناطيسية، والبارامغناطيسية و الديامغناطيسية والفيرومغناطيسية. ولكن عادة ما تكون استجابات ضعيفة جدا بحيث لا يمكن اكتشافها إلا من خلال الأدوات الحساسة في المختبر. وهناك مواد استجابتها قوية للحقل الخارجي مثل المغناطيس الدائم (المواد التي يمكن أن تكون ممغنطة عن طريق حقل مغناطيسي خارجي وتبقى ممغنطة بعد إزالة الحقل الخارجي) هي إما مغنطيسية أو فيرومغناطيسية، وكذلك المواد التي تنجذب إليها بشكل ملحوظ. والأصناف الشائعة هي الحديد والنيكل والكوبالت ومعظم سبائكها وبعض مركبات المعادن الأرضية النادرة. تعد المواد الفيرومغناطيسية مهمة جدا في الصناعة والتكنولوجيا الحديثة، وهي أساس للعديد من الأجهزة الكهربائية والميكانيكية مثل المغناطيس الكهربائي والمحركات الكهربائية والمولدات والمحولات والتخزين المغناطيسي مثل مسجلات الشرائط والأقراص الصلبة.

II-1-1-2-1- الفيرومغناطيسية ومضادة للمغناطيسية:

يتميز المركب الكهرومغناطيسي بوجود مغناطيسية تلقائية M_S يمكن عكسها بتطبيق مجال مغناطيسي H . يظهر في الشكل II-1 دورة المغنطة لمركب مغناطيسي حراري. في المرحلة البارامغناطيسية ذات درجة الحرارة العالية، يتم توجيه العزوم المغناطيسية للذرات بشكل عشوائي.

عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة كوري، فإن العزوم المغناطيسية تكون متوازية مع بعضها البعض، في نفس الاتجاه، ونتائج المغناطيسية تكون عفوية. تطبيق المجال المغناطيسي يوجه تدريجياً العزوم في اتجاه الحقل الخارجي.

عندما يتم توجيه جميع المجالات، يتم الحصول على مغنطة التشبع. وعندما يعود الحقل التطبيقي إلى الصفر تنخفض المغنطة حتى تصبح مغنطة M_R . ومن ثم يكون حقل H_C التصحيحي معين ضرورياً لتقليل المغنطة إلى صفر [4].

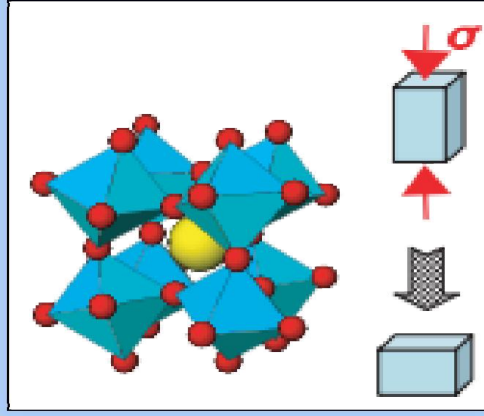


الشكل (II-3) : دورة مغنطة لمركب فيرومغناطيسي حراري [4].

II-1-1-3- الحديدية المرنة : لطالما اعتبر التشوه الميكانيكي متعلق بوجود الخاصيتين الحديدية

المغناطيسية والحديدية الكهربائية، ولكن وجد أنها فعلا خاصية مستقلة يوضح الشكل أدناه الآلية المجهرية لتشوه موريس الدائم ، حتى في حالة عدم وجود الإجهاد .

مع مثال perovskite SrTiO_3 حيث: (Sr) بالأصفر ، والأكسجين بالأحمر ، وTi يجري في وسط
اوكتاهدرات).



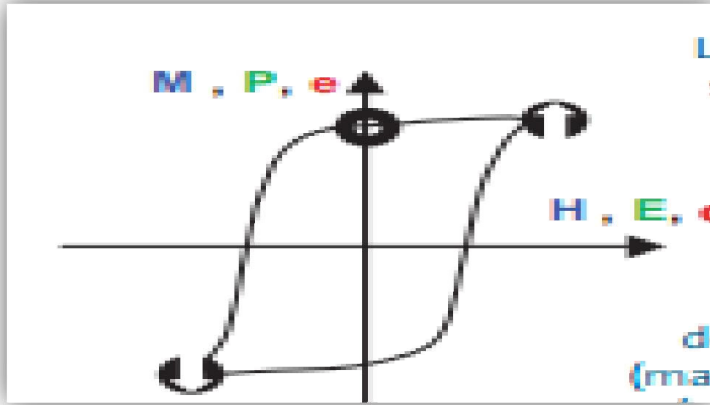
الشكل (II-4): بنية SrTiO_3 البروفسكيتية. [7]

يمكن للضغط الميكانيكي تعديل زاوية واتجاه دوران الجسم الثماني، وبالتالي حالة التشوه الماكروسكوبي

للمادة تمامًا مثل باقي الخصائص الحديدية، وهي دورة التخلف أو ما يسمى بحلقة المسترة، ويتم الحصول عليها
عن طريق تطبيق دورة الضغط أحادي المحور.

المركبات الحديدية تملك أوجه تشابه في السلوك من ناحية امتلاكها حلقة المسترة، دلالة على قدرة السيطرة

والتحكم في خواصها الفيزيائية بواسطة حقل خارجي.



الشكل (II-5): حلقة المسترة المميزة للمواد المتعددة الخصائص الحديدية. [7]

II -1-2- التحولات الحديدية وغير الحديدية:

تنطوي معظم التحولات الطورية في البلورات على تغير في تناظر النظام، أي تغيير في مجموعة الفضاء. ولكن هناك حالات قليلة يحدث فيها الانتقال بين مرحلتين من نفس التماثل أو التناظر. وهي تسمى انتقالات الطور isostructural (متماثل البنية). من بين الانتقالات مع تغيير التماثل، يجب أن نميز بين تلك التي يتم فيها هذا التغيير في التناظر مع العلاقة بين المجموعة و المجموعة الفرعية، والتي يحدث هذا التغيير بين مجموعتين فضاء بحيث لا توجد علاقة بين المجموعة والمجموعة الفرعية. في الحالة الأخيرة، لا يمكن بناء الهيكلين على أساس عناصر التناظر الشائعة.

بما أن الانتقالات الطورية تحدث مع علاقات المجموعة إلى المجموعة الفرعية، يجب التمييز بين ثلاث أنواع :

➤ الانتقالات المتساوية: تكون مجموعة الانتقالات محفوظة T، وينطوي تغيير التماثل على فقدان عدد من عناصر التناظر الدوراني، مما يؤدي إلى تغيير فئة تصنيف البلورة.

➤ انتقالات متماثلة Isoclass: يتم الحفاظ على الفئة البلورية، ولكن هناك تعديل مجموعة الانتقالات T. هذه الانتقالات تؤدي إلى تكاثر حجم الخلية الأولية وبالتالي، يتم التحكم بواسطة تمثيل غير قابل للاختزال من نقطة من الفضاء العكسي بخلاف وسط منطقة بريلوين. غالبا ما تكون نقطة الحافة للمنطقة.

➤ انتقالات مختلطة: تنطوي هذه الانتقالات الطورية على تغيير في الفئة البلورية وتغير في مجموعة الانتقالات (تكاثر حجم الخلية الأولية) ويتم التحكم بواسطة تمثيل غير قابل للاختزال ينتمي إلى نقطة أخرى غير مركز المنطقة.

وفقا لطبيعة وتطور الخصائص الفيزيائية للمواد متعددة الخصائص الحديدية التي تظهر خلال مرحلة

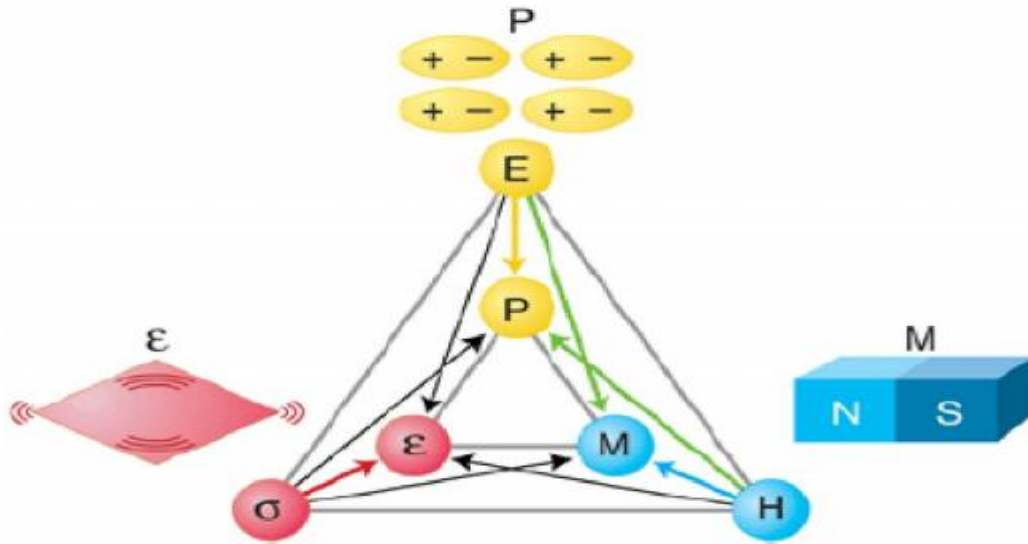
الانتقالات، نميز على وجه الخصوص:

➤ الانتقالات الحديدية: هذه الانتقالات في الطور تنطوي على التغيير في الفئة البلورية. يشمل هذا المصطلح انتقالات في الطور متماثل انتقالات أو الانتقالات المختلطة. الانتقالات الحديدية تعمل على تغيير معامل التنظيم (على سبيل المثال الاستقطاب، مغنطة أو تشوه مرن).

➤ الانتقالات غير الحديدية: هي الانتقالات التي تحدث دون تغيير في الفئة البلورية، والتي تسمى بالانتقالات متماثلة التناظر isoclass [13].

II-1-3- اقتران الخصائص الحديدية:

لقد اهتم الباحثون في السنوات الأخيرة بدراسة المواد التي تحتوي في نفس الوقت على الحديدية المغناطيسية والكهروحديدية والحديدية المرونية، ويتمثل التحدي في تطوير مواد ذات "وظائف" متعددة مقترنة. ومع ذلك، فإن المواد المغناطيسية الحديدية والكهروحديدية لا تتقترن فحسب بل ترتبط ارتباطا وثيقا ببعضها. الشكل (6) هو النموذج الأكثر استعمال لتمثيل مختلف أنواع الاقتران في المواد متعددة الخصائص الحديدية.



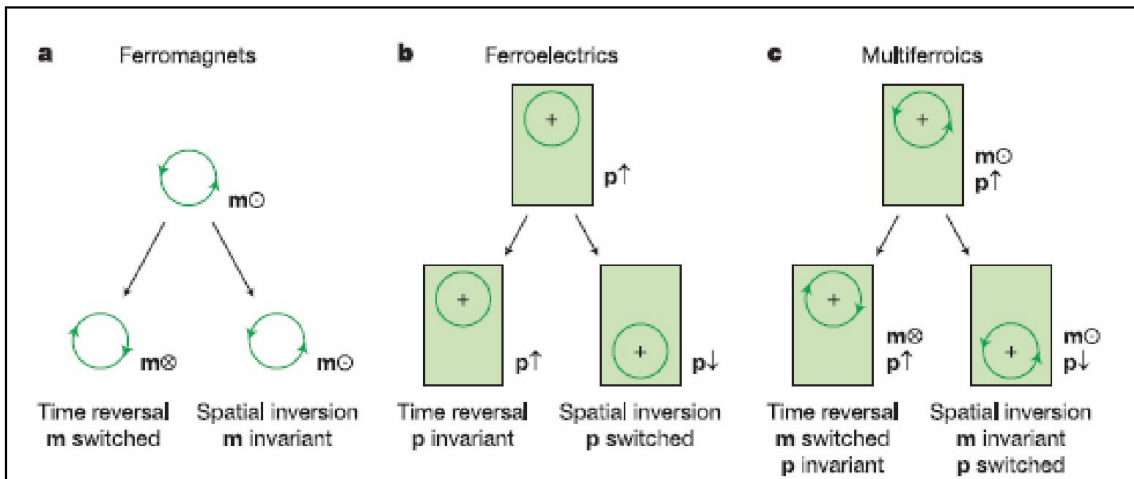
الشكل (II-6): علاقات الاقتران في المواد متعددة الخصائص الحديدية. [20]

تركيب ودراسة هذه المواد الجديدة ذات أهمية تكنولوجية وجوهرية كبيرة. على سبيل المثال يمكن التحكم في المغنطة باستخدام حقل كهربائي، يمكن تعديل الاستقطاب بواسطة تطبيق حقل مغناطيسي أو إجهاد ميكانيكي. في السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بهذه المواد متعددة الوظائف، بهدف الحصول على مادة بهذه الخصائص المزوجة، مع درجة حرارة انتقالية أقرب إلى درجة حرارة الغرفة. الرهانات كلها مهمة لا سيما على مستوى تكنولوجيا الذاكرات وتطبيقات الطاقة حيث يمكننا النظر في الذاكرات الكهرومغناطيسية، واستخدام المركبات المغناطيسية الحديدية العملاقة في عمليات القراءة / كتابة البيانات، تطوير المكثفات الفائقة لتخزين كمية كبيرة من الطاقة واستعادتها في أوقات قصيرة جداً ... إلخ. [14].

II - 1-3-1 - الاقتران بين الحديدية المغناطيسية والكهروحديدية:

إن الاقتران بين الوظائف الحديدية المغناطيسية و الكهرو حديدية في مادة يقيد الخصائص البنيوية والفيزيائية لهذا المادة ،في الشكل نقوم بتذكير موجز بالعوامل الرئيسية التي تتحكم في الاقتران بين هذين الوظيفتين في مادة

ما



الشكل (II-7): الانعكاس الزمني والتناظر التماثلي المكاني في (a) المغناطيسية الحديدية، (b) كهروحديدية و

(المواد متعددة الخصائص الحديدية (c) [15]

واحد من الشروط الرئيسية لتواجد في وقت واحد كل من المغناطيسية الحديدية والحديدية المرنة و الكهروحديدية هو التناظر انظر الشكل (II-7). لضمان إنشاء الوظيفة الحديدية، ويجب أن تسمح بنية التماثل المرتفع بالانتقال إلى مرحلة التماثل المنخفض، بدون مركز التماثل، من بين 122 مجموعة من Shubnikov ، هناك فقط 31 مجموعة من التماثل التي تسمح بالاستقطاب الكهربائي التلقائي العفوي، و 31 مجموعة للمواد التي تستشعر الوظيفة مغناطيسية بعيدة المدى، فقط 13 مجموعة شائعة لكل من السلسلتين، مما يحد من عدد البنيات البلورية، من الممكن أن تظهر في وقت واحد المغناطيسية الحديدية و الكهروحديدية. يحدد التوزيع الإلكتروني أيضاً عدد المواد الكهروحديدية والحديدية المغناطيسية.

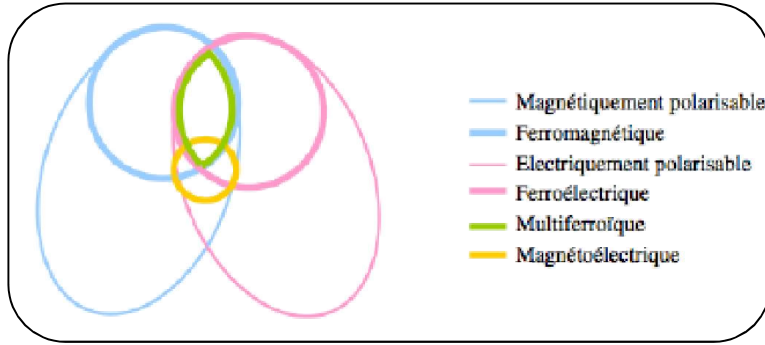
في الواقع، تعتبر المواد الكهرومغناطيسية مواد ذات بنية بروفيسكيتية (perovskites) من نوع (ABO_3) التي تتضمن وجود عناصر انتقالية ذات توزيع الكتروني d_0 . من ناحية أخرى، تتطلب الفيرومغناطيسية أيونات لها طبقات مملوءة جزئياً من d_n . ولذلك حاولت بعض فرق البحث إحداث مغناطيسية حديدية في مركبات الكهروحديدية باستبدال بعض الكاتيونات d_0 للموقع B للمركبات perovskite مع شوارد مغناطيسية d_n .

على الرغم من هذه القيود، هناك عدد من المواد متعددة الخصائص الحديدية التي تحدث فيها الوظيفتان

في وقت واحد. تصنف هذه المواد إلى مجموعتين: النوع الأول I والنوع الثاني II.

تتألف فئة النوع الأول I من المواد التي تنشأ الوظيفتين المغناطيسية / الكهربائية بشكل منفصل على الرغم من وجود اقتران ضعيف بينهما. بالنسبة النوع الثاني II، فيتم تحفيز الكهروحديدية بواسطة المغناطيسية، مما يؤدي

إلى اقتران قوي بينهما. [14]



الشكل (II-8): أنواع المواد متعددة الخصائص الحديدية. [14]

II -2- الخصائص البنيوية للمواد متعددة الخصائص الحديدية:

II -2- 1. الطبقات الرقيقة:

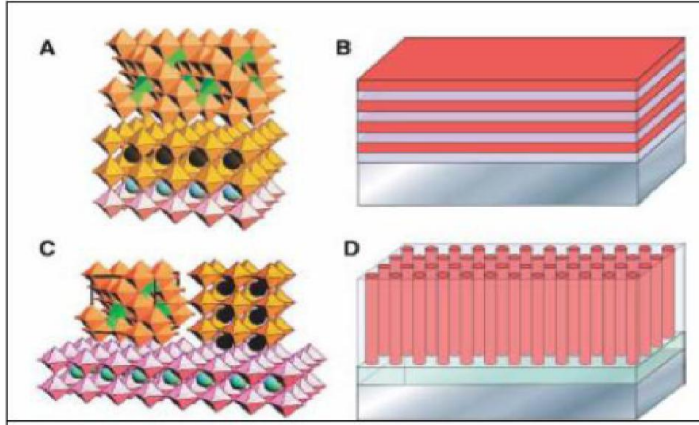
تصميم أكاسيد المواد متعددة الخصائص الحديدية في شكل طبقات رقيقة، هو ضروري جدا عندما يتعلق الأمر بدمجها في الأجهزة. هذا الممر الإلزامي يرافقه تعديلات قوية من الفيروكهربائية، فيرومرونية و / أو فيرومغناطيسية.

يعد تركيب مواد تجمع بين المواد الفيروكهربائية والمغناطيسية مع اقتران هذين الوظيفتين هو ميدان بحث واعد لتحسين خصائص المادة في درجة حرارة الغرفة. والصعوبة تكمن في التفاعل الدقيق بين الطبقات المختلفة، ودور السطح البيني بين الطبقة والحامل وهي القضايا الأساسية المطروحة للبحث حاليا. وميدان البحث عن مواد جديدة متعددة الخصائص الحديدية ذات خصائص أكثر أهمية انطلاقا من مكوناتها الابتدائية يمثل شكلا جديدا من أشكال الكيمياء الصلبة.

➤ طريقتان لإنشاء اقتران بين المواد الفيروكهربائية و الفيرومغناطيسية:

طريقة متعدد الطبقات (A و B) وطريقة الطبقة المركبة (C و D) هذا يمكن ملاحظته في الشكل (II-9)

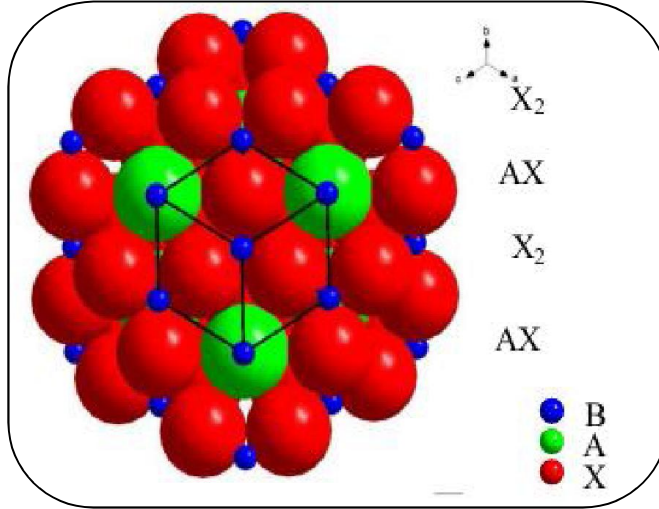
وأخيرا، يجب ملاحظة أن النجاح في هذا المجال لا يمكن تحقيقه إلا من خلال التعاون الوثيق بين الفيزيائيين والكيميائيين.



الشكل (9-II) : طريقتان لإنشاء اقتران بين المواد الكهروحرديدية والمغناطيسية: المسار متعدد الطبقات (A و B) ومسار طبقة المركب (C و D).

II-2-2- بنية مركبات البروفسكيت perovskites :

سميت المركبات البروفسكيت بهذا الاسم نسبة إلى عالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski). وتعتبر البنية البروفسكيتية (Les pérovskites) من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم (CaTiO_3) الذي اكتشف عام 1839 م من طرف العالم غوستافن روز (Gustav Rose)، فلقد انتشر التركيب البلوري لبينية البروفسكيت لأول مرة في عام 1945 م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم من طرف عالم البلورات الأيرلندي ميغاو (Megaw)، وفي النصف الثاني من القرن 20 وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تُظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات كالمواد متعددة الخصائص الحديدية فلقد وُصفت التركيبية البنيوية لها بالصيغة الكيميائية العامة (ABO_3) حيث تملك (A,B) كاتيونات و (X) أنيون يمكن أن يكون ($\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراسة وتتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات (AX) و (X_2) كما هو موضح في الشكل (8-II).



الشكل (10-II): خلية الوحدة للبروفسكيت توضح تناوب الطبقات الأيونية (AX) و (X_2) [24].

يعتبر هذا النوع من الأكاسيد من الفئات المهمة في كيمياء وفيزياء الحالة الصلبة لأنها قادرة على عرض

العديد من الخصائص الهامة من الناحية التكنولوجية كالناقلية الفائقة، العزل الكهربائي والناقلية الأيونية لأيونات

الأكسجين أو الهيدروجين مثلاً [25-31].

II-2-2-1- وصف بنية البروفسكيت:

هذه المجموعة تشمل المواد التي تملك الصيغة ABO_3 ، حيث A يمثل كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية

النادرة ذو عدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 12 أما الكاتيون B فيكون من المعادن الانتقالية ويتميز بجوار

أقرب يساوي 6، وكذلك الجوار الأقرب ل O هو 6 أيضاً. كما تتميز ببنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية $Pm3m$

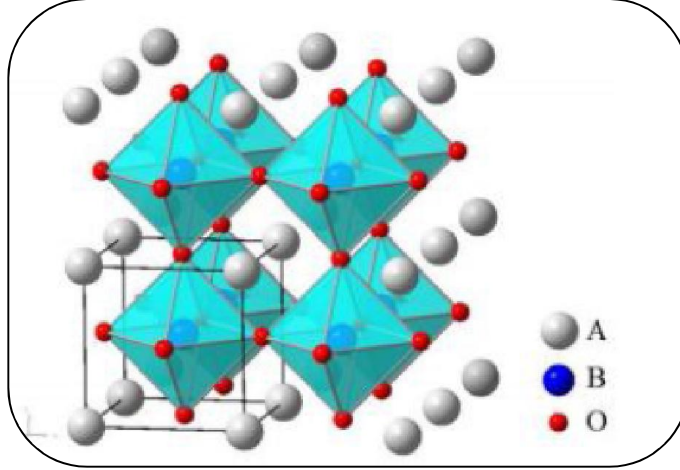
في الحالة المثالية كما هو موضح في الشكل (II-2)، وهي تضم أكبر عدد ممكن من عناصر الجدول الدوري

لمندليف ومن بين هذه الذرات (Fe أو Co، Mg، Ga، Sr).

ومن أجل تشكيل بنية أكسيد البروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي أكسدة الشائبة 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 حجما (B^{+n}) في رؤوس المكعب وتشغل الأيونات (O^{-2}) مركز الحواف أما الكاتيون (A^{+m}) فيكون في مركز المكعب [34-32-30].



الشكل (11-II) : بنية البروفسكيت (ABO_3) [35].

واستنادا إلى الذرات التي تحتل المواقع (A) و(B) فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [36]:

➤ بنيات بروفسكيتية بسيطة:

في هذه الحالة الكاتيونان (A) و(B) يكونان مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل ($SrTiO_3$)، ($PbTiO_3$)... إلخ.

➤ بنيات بروفسكيتية معقدة :

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فإن (A) و(B) تُحتل من طرف نوعين من الذرات مثل : ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$)، ($Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$)... إلخ .

II-2-3- شروط استقرار بنية البروفسكيت :

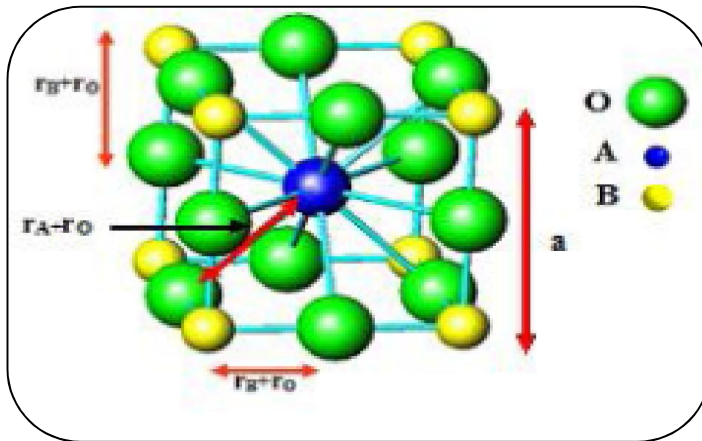
إن من شروط استقرار بنية البروفسكيت هو رتكاها على عاملين مهمين الأول يدعى معامل التحميل (Le)

(facteur de tolérance) والثاني فعل يان -تيلر (L'effet Jahn-Teller).

II-2-3-1-معامل التحمل (Le facteur de tolérance):

تتمتع البنية البروفسكيتية بمرونة عالية وهذه الخاصية ينشأ عنها معامل يعبر عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يدعى "معامل التحمل (t)", عرفه العالم غولدشميت عام 1928 م على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية. ويمكن تعريفه أيضا على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات (AX) و(BX₂) على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم تحمل الأيونات أم من قبل البروفسكيت. ومن المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تعطي ما يسمى بـ "بنية البروفسكيت المثالية"، بالإضافة إلى أنه يمكن اعتباره مؤشرا لمعرفة نوع الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى، فالبنية البروفسكيتية المستقرة يكون عندها $(0.75 < t < 1.02)$.

إن المسافة بين الذرات من نفس النوع (AA) و(BB) والتي يعبر عنها بـ (a) في البنية البروفسكيتية تخضع لشروط محددة من أجل تحقيق الاستقرار وهذا يعود أساسا إلى حجم الكاتيونين (A) و(B) في الخلية كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (II-12): أبعاد خلية البروفسكيت المكعبة (ABO₃)^[37].

ويعرف معامل التحمل كالاتي:

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

$$(2. II) \quad \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$$

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

حيث تمثل A و r_B و r_O أنصاف أقطار الأيونات A ، B و O على التوالي.

هذه العلاقة محققة في حالة البنية المكعبة للبروفسكيت . وبصفة عامة فإن هذه النسبة تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي

فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي :

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

كما يمكن كتابة العلاقة (4. II) بالشكل الآتي :

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

حيث:

$d_{(A-O)}$: البعد بين الكاتيون (A) والأيون (O).

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

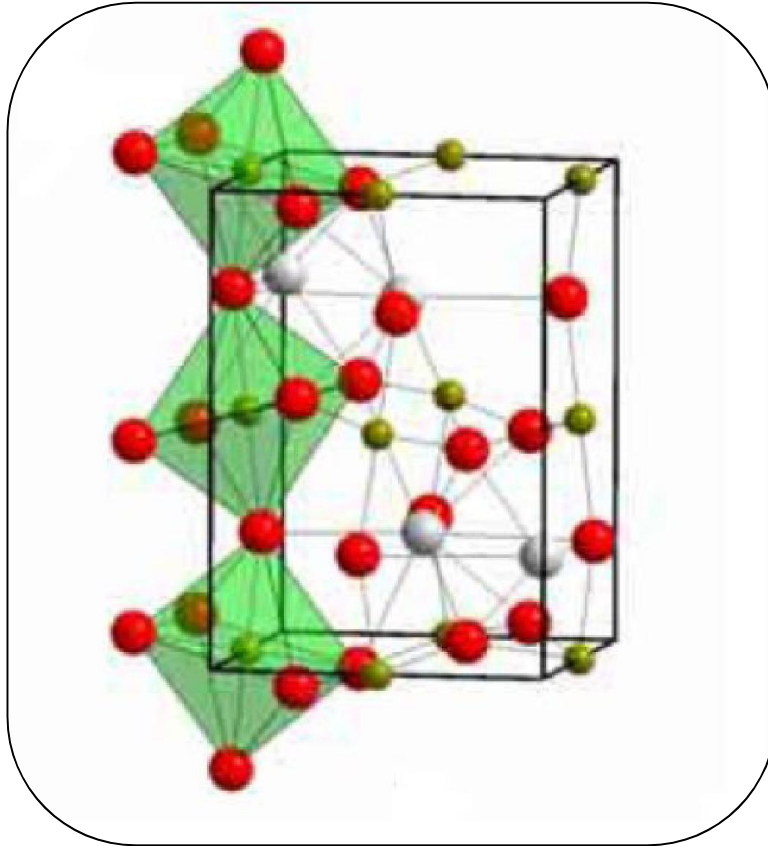
فالبنية البروفسكيتية المكعبة المثالية تتوافق مع قيمة (t=1) حيث تكون أبعادها ($r_A=1.44\text{Å}$ ،

$r_B=0.605\text{Å}$) و ($r_O=1.40\text{Å}$) فإذا كان الأيون (A) أصغر من القيمة المثالية فإن (t) يصغر كذلك بقيمة

تقل عن 1. ونتيجة لذلك سوف يميل ثماني الأسطح (BO_6) لأجل ملء الفضاء، حيث أن انخفاض قيم (t)

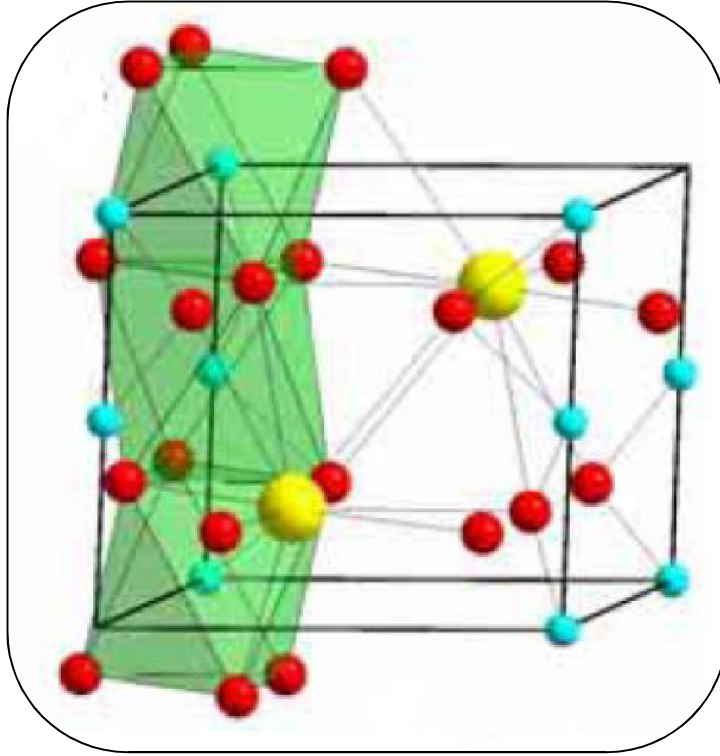
تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية، فمن أجل القيم الصغيرة

ل (t)، تكون البنية معينة مستقيمة (Orthorhombique) من صنف الأكسيد ($GdFeO_3$) ويكون عندها $(t= 0.81)$ وأبعادها ($\Gamma_A=1.017\text{\AA}$)، ($\Gamma_B=0.78\text{\AA}$) كما هو موضح في الشكل (II 4) أما بالنسبة لبنية المينيت ($FeTiO_3$) فإن المعامل (t) يكون أقل من (0.8).



الشكل (II-13): تشوهات بنية البروفسكيت إلى معينة (Orthorhombique) [25].

كذلك نشير إلى تواجد تشوهات بنيوية أخرى، فعند كبر الكاتيون (A) أو صغر الكاتيون (B) عندها يكون ($t>1$) وتكون البنية سداسية، وهذا نتيجة لانحرافات في نية البروفسكيت المستقر ونذكر على سبيل المثال البنى من نوع ($BaMnO_3$) ففي هذه الحالة يتم تكديس الطبقات القريبة وترتيبها بطريقة سداسية (Hexagonal) مقارنة مع البنية المثالية، مما يؤدي إلى تشارك ثمانية الأسطح (BO_6) أوجهها كما هو موضح في الشكل (II-14) وتقدر قيمة (t) في هذا التركيب بـ 1.13 [27,31,33,38-25].



الشكل (II-14): تشوهات بنية البروفسكيت إلى بنية سداسية (Hexagonal) [25].

II-2-3-2- فعل يان -تيلر (L'effet Jahn-Teller):

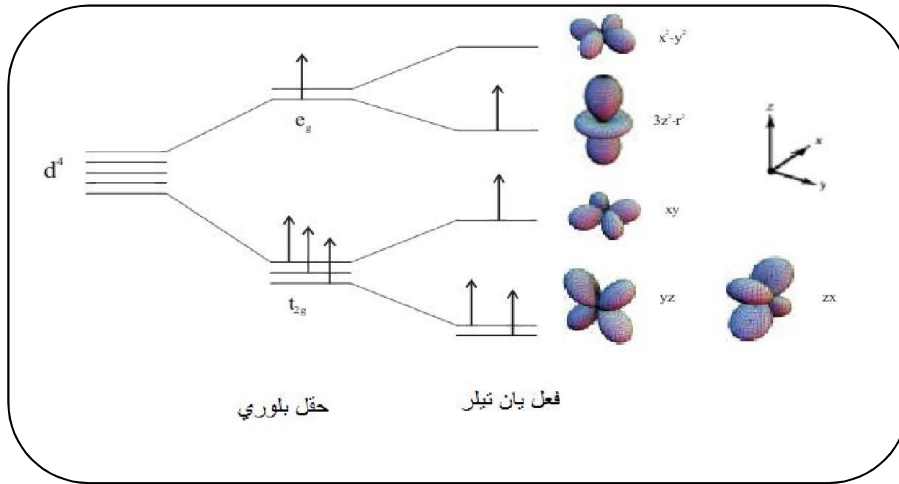
إن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانية الأسطح (BO_6)، وهذا التأثير يسمى بفعل يان -تيلر (L'effet Jahn-Teller). ولقد عرفه العالمان آرثر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات B) مع الأوكسجين المحيط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

إن الكاتيونات (B) المتموضعة في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا ($3d$) إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})، بالإضافة إلى أنه يمكن لهذه الأوربيتالات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستويي طاقة (T_{2g}) و (E_g)، في حين أن (T_{2g}) يتكون من ثلاث أوربيتالات و (E_g) يتكون من

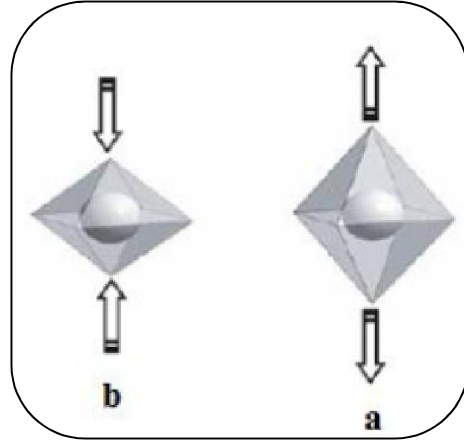
أوريبتالين إثنين. وكذلك تكون الطاقة الناتجة من المدارات (T_{2g}) منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات (E_g) .

إن تأثير يان - تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في (T_{2g}) و (E_g)، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعا إلى عدد الالكترونات وحالات دوران السبين (أعلى و أسفل)، وينص هذا التأثير على أن: "لأجل الشغل الغير متناظر للأوريبتالات في الجزيئات الغير خطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر والطاقة في النظام"، وهذا يتم بالاستناد إلى الالكترونات في الطبقة ($3d$) للكاتيونات (B). بالإضافة إلى ذلك أن مستويات الأوريبتالات (T_{2g}) و (E_g) تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الاستقرار في البنية المشوهة والتقليل في الطاقة الكلية للنظام كما هو موضح في الشكل (II-6). وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو ضغط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات (B) كما ذكرنا سابقا والشكل (II-7) يوضح ذلك

[40.39.33]



الشكل (II-15) : انقسام الطبقة الالكترونية ($3d$) للكاتيون (B) بتأثير يان - تيلر (J-T) [33].



الشكل (16-II) : تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان _ تيلر من خلال (a) الاستطالة و (b) الضغط [39].

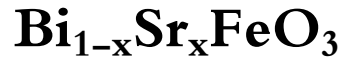
الخلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى مفهوم المواد متعددة الخصائص الحديدية، وذكرنا خصائصها الحديدية، كما تحدثنا

بالتفصيل عن نوع بنيتها.

الفصل الثالث

دراسة الخصائص البنيوية للمركب الجديد



من أجل: $X = 0.25-0.3$

III- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

المقدمة:

شهدت السنوات الأخيرة تقدماً ملحوظاً في ميدان علم البلورات، ويظهر هذا من خلال شغف العلماء لمعرفة التركيب البلوري للمواد ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها، وهذا بغية التحسين في مجالات تطبيقاتها العلمية، فمن بين الطرق والتقنيات التجريبية التي تسمح بتحديد البنيات البلورية لمختلف المركبات نذكر انعراج الأشعة السينية على المساحيق لأن الحصول على بلورة وحيدة في الحقيقة بطرق التحضير المعروفة حالياً أمر صعب نسبياً وكذلك يعتبر مكلفاً جداً ويظهر أجهزة الانعراج الآلي وبرامج محاكاة النتائج التجريبية ومقارنتها مع المعطيات التي تم تحصيلها من الحساب النظري أصبح أمراً سهلاً، فمن بين برامج المحاكاة التي تم استعمالها في هذه الدراسة برنامج "fullprof" الذي يعتمد على طريقة ريتفيلد "Rietveld" لتحسين البنية البلورية .

سنتطرق في هذا الفصل إلى دراسة الخصائص البنيوية للمركب BiFeO_3 الذي يعتبر المركب الأساسي لفئة المواد متعددة الخصائص البنيوية وكيفية وظروف تحضير العينات للمركبات الجديدة للنظام $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من أجل $x = 0.25-0.3$ ودراسة بنيتها بواسطة انعراج الأشعة السينية ومعالجة البيانات التي يسجلها جهاز الانعراج الآلي بطريقة التحسين "Rietveld"

III-1- تجميع وتحديد بنية المركب BiFeO_3 :

III-1-1- تحضير العينة: من أجل دراسة الخصائص البنيوية للمركب BiFeO_3 ، قمنا بتصنيع المركب في شكل مسحوق متعدد البلورات، واحدة من التقنيات الأكثر شيوعاً لتجميع أكاسيد مختلطة هو تفاعل الحالة الصلبة انطلاقاً من أكاسيد بسيطة.

III-1-2- تفاعلات الحالة الصلبة: في حالة التفاعلات الصلبة-الصلبة، يتم معالجة الخليط وفق للدورة

التالية: وزن الخليط، الطحن، تشكيل التكلس وهذا الأخير هو الخطوة التي تسمح بتكثيف السيراميك بالمعالجات

الحرارية المختلفة المطبقة أثناء إنتاج السيراميك الكثيف من $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$

تؤدي بشكل فعال إلى إنتاج مواد متعددة الخصائص الحديدية. تعتمد الخطوة الأولى لها على تحسين البروتوكول

التجريبي، من أجل فهم أصل تحلل / تدهور المواد والتحكم فيها.

تفاعل المرحلة الصلبة يتكون من تفاعل أكاسيد أو كربونات بنسب متكافئة في درجة حرارة عالية تحت الهواء

ويستند هذا النوع من التفاعل على خاصية انتشار العناصر في الحالة الصلبة عند درجة حرارة عالية. لهذا، من

الضروري خلط وأكسدة الأكاسيد البسيطة في شكل مسحوق. وهذا أيضًا يجعل من الممكن تجنب تكوين

أكاسيد من التركيبات المجاورة، والتي تظهر على مخطط توازن الطور [14].

إن التركيب الصلب لـ BiFeO_3 يكون من خليط متكافئ من Bi_2O_3 و Fe_2O_3 ، يوضح الرسم

البياني للمرحلة أن هذين الأكسيدين من المحتمل أن يختلطان مع BiFeO_3 أثناء تجميع المركب، مما يقلل من

فرص الحصول على مرحلة BiFeO_3 بدون شوائب [17 16].

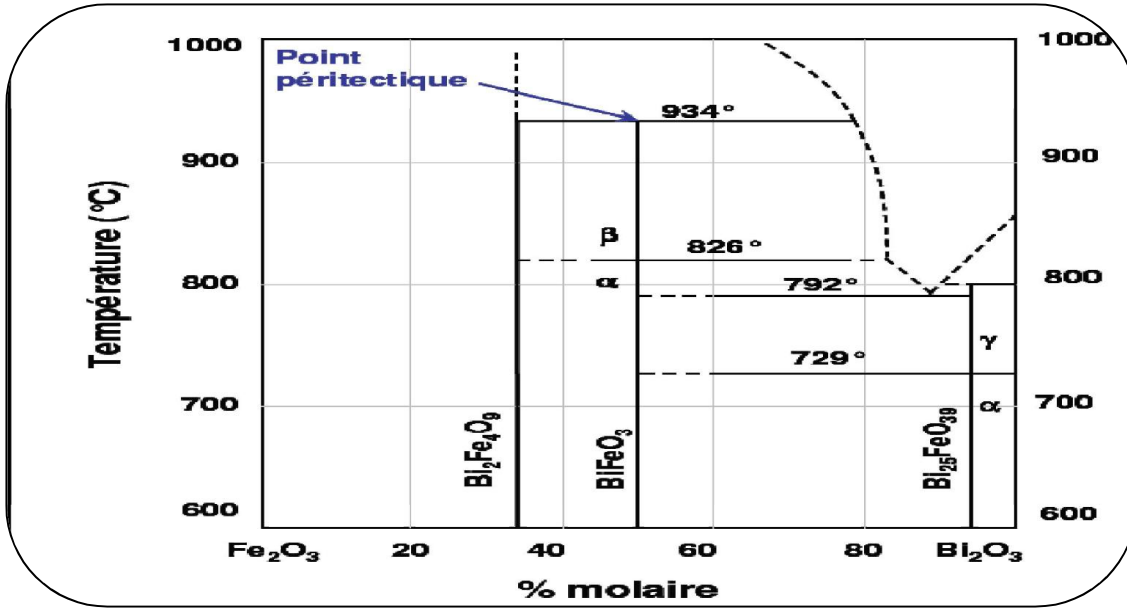
أ- مخطط المرحلة $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$:

يسمح مخطط التوازن الخاص بالنظام بإمكانية تمثيل نطاقات القدرة للمراحل، وظروف التوازن بين عدة

مراحل تبعاً لدرجة الحرارة التركيب، كما يسمح بالتنبؤ تحت أي ظروف بإمكانية التفاعل الكيميائي في

الديناميكية الحرارية. يمكن تلخيص مجال الاستقرار للـ BiFeO_3 في مخطط ثنائي المرحلة $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

من الشكل (III-1).

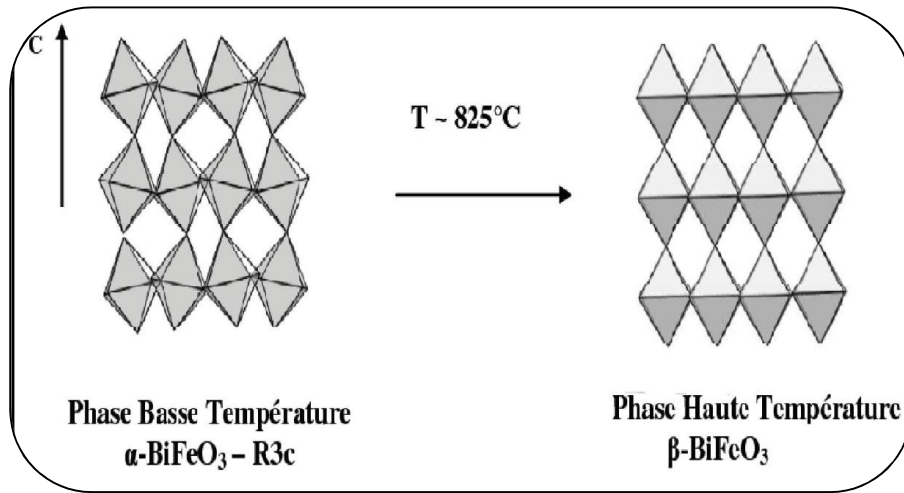


الشكل (1-III): مخطط التوازن الثنائي Fe_2O_3 - Bi_2O_3 في مجال درجة الحرارة 100°C - 600°C [16].

كما يظهر من خلال المخطط البياني، أن التجميع الصلب للمركب BiFeO_3 من خليط متساوٍ من Fe_2O_3 و Bi_2O_3 يمكن أن يؤدي إلى تكوين مركبين محددتين آخريين (الخطوط العمودية في الشكل): هما $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [18,17].

تؤدي نقص طفيف في Bi_2O_3 بسبب تطاير أكسيد البزموت في درجات حرارة عالية إلى تشكيل مرحلة ضعيفة من البزموت ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)، في حين يؤدي فائض طفيف من Bi_2O_3 في المواد المتفاعلة إلى تكوين أكسيد غني بالبزموت ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$).

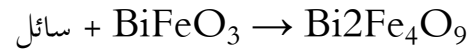
كما يبين المخطط أن التحويل التآلقي $\alpha \leftrightarrow \beta$ في 825°C أو 826°C درجة مئوية يوافق الانتقال البنيوي بين طور α - BiFeO_3 المعيني للمجموعة الفضائية $R3c$ و الطور الأولي β - BiFeO_3 المعيني للمجموعة الفضائية $R3m$.



الشكل (III-2): الانتقال البنيوي بين المراحل الأولية المعينية ل $\alpha\text{-BiFeO}_3 (R3c)$ و

$\beta\text{-BiFeO}_3$ orthorhombic أثناء ارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى المرحلة rhombohedral $R3m$ [19].

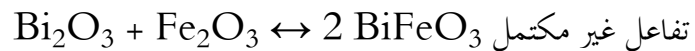
أعلى من 934 درجة مئوية، ينقسم BiFeO_3 إلى مرحلة صلبة ومرحلة سائلة. وهذا اندماج غير متجانس ويسمى "غير متطابق". وتسمى نقطة التحلل وتتوافق مع التحلل:



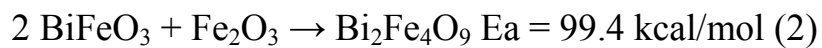
ب - دراسة حركيات التفاعل:

تعد حركية التفاعلات معلومة مهمة لتنفيذها في إجراء التجميع. ولقد أظهرت الدراسات الحركية التي أجريت على مركب BiFeO_3 مايلي:

• من 625 درجة إلى 675 درجة مئوية، يؤدي التفاعل الصلب للأكاسيد Bi_2O_3 و Fe_2O_3 إلى



• فوق 675 درجة مئوية، تم الحصول على تفاعلات متتالية:



حيث Ea هي طاقة التنشيط (أو الطاقة اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي) طاقات التنشيط لكلا التفاعلين (1) و (2) قريبة جدا. ومع ذلك، تظهر ثوابت معدل تشكيل $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ أسرع بخمس مرات من تشكيل BiFeO_3 .

• من 675 درجة إلى 830 درجة مئوية، إمكانية الحصول على BiFeO_3 نقي باختيار شروط التجميع التي تؤدي إلى تفاعل كانل وسريع .

III-1-3 البروتوكول التجريبي: تم اقتراح نوعين من إجراءات تحضير عينات BiFeO_3 البلورية في

الحالة الصلبة، وذلك لتجنب تشكيل $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ هما: إما المعالجة الحرارية من فائض كبير من أكسيد البزموت أو تفاعل التكليل السريع في درجات حرارة أعلى. [22,21,20]

تتمثل سلبيات الطريقة الأولى في تشكيل كمية كبيرة من الذي يصعب فصله عن BiFeO_3 ، أما سلبيات الطريقة الثانية فتمثل في تلوث العينة بالبوتقة، سواء من الألومينا أو البلاتين .

III-1-4 تحضير العينات: تم تجميع العينات في الهواء عن طريق تفاعل المرحلة الصلبة لخليط متكافئ

من الأكاسيد التالية :

Bi_2O_3 (> 99.8% Alfa) ، (Coger) ، و Fe_2O_3 (99.998%)، يتم طحن الخليط في جهاز هاون ثم

يتم إدخاله في بوتقة الألومينا وتسخينه إلى درجة حرارة عالية.

III-1-5 دراسة التركيب البلوري بواسطة انعراج الأشعة السينية: تم إجراء الدراسة البنيوية

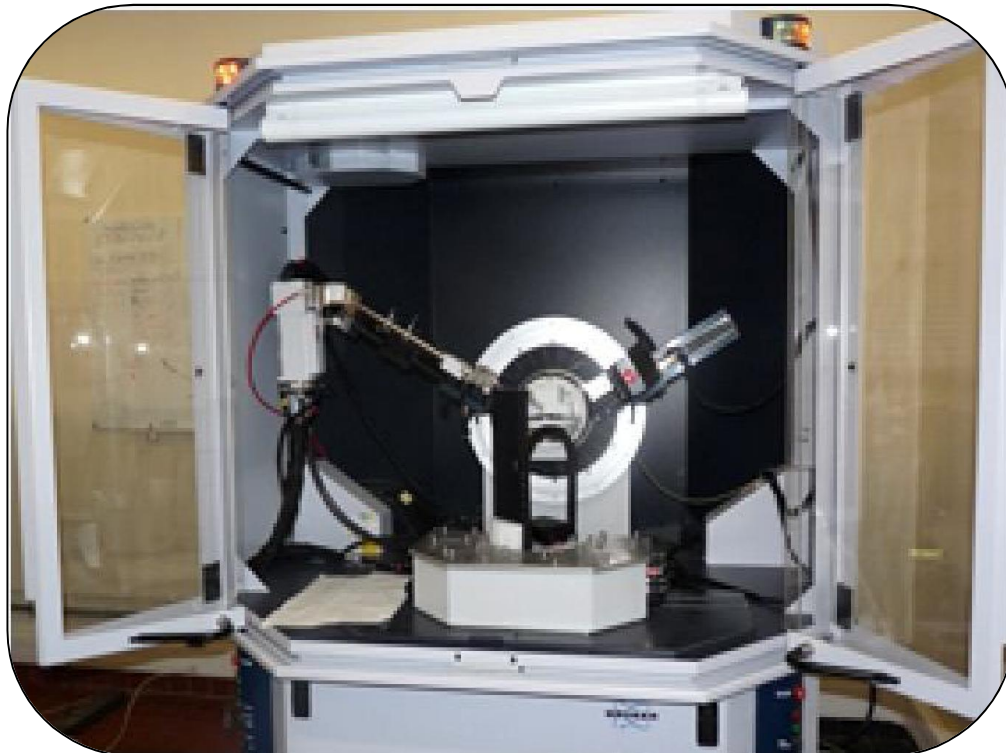
بواسطة انعراج الأشعة السينية عند درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز الانعراج الآلي (D8 Advance) لنوع

المسحوق (Bruker-axs) كما هو موضح في الشكل (III-3).

الذي يتم إنتاج الأشعة فيه بواسطة كاتود من النحاس ذو الطول الموجي $\lambda_{k\alpha} = 1.5418$.



(a)

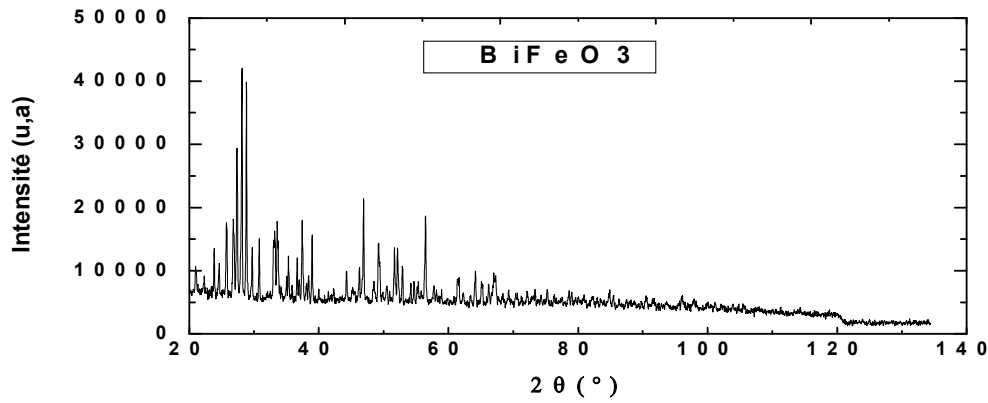


(b)

الشكل (III -3): الشكلين (a) و (b) يمثلان جهاز الانعراج الآلي من نوع Bruker-axs - D8 (Advance).

يتم تشييع العينة بواسطة شعاع الأشعة X بوقت اقتناء قدره 20 ثانية بخطوة 0.02° ثم يتم جمع شدة الانعكاسات 18 بين $(10^\circ < 2\theta < 140^\circ)$ مع كاشف ديود لمخاور بروكر (sol-x Bruker)، وجهاز الانعراج الآلي المستخدم هو جهاز تحكم بالكمبيوتر ومجهز ببرنامج معالجة بيانات EVA الذي يسمح لنا بإجراء بحث الطور على مركباتنا .

كل نوع جديد من البلورات يتميز بقائمة من خطوط الانعراج المفهرسة في قواعد البيانات (سجلات JCPDS). فبفضل قاعدة البيانات هذه يمكن تحديد الأنواع البلورية للمركبات.



الشكل (III-4): مخطط الانعراج للمسحوق BiFeO_3

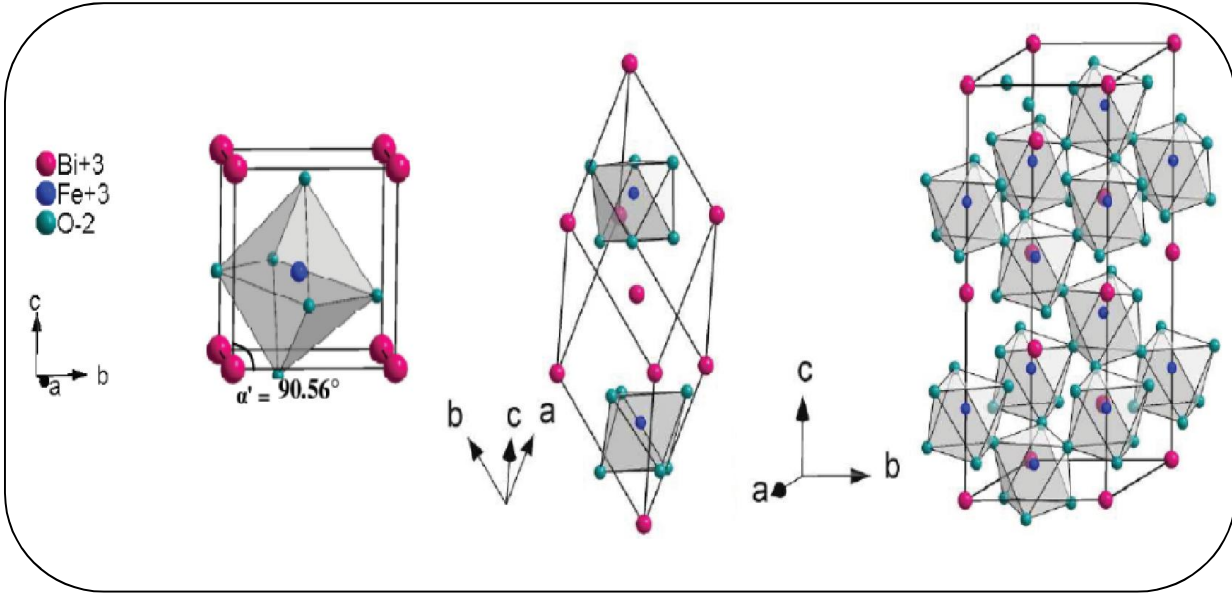
III-1-6- تحديد البنية البلورية للمركب BiFeO_3 :

من خلال العمل السابق وجد أن المركب BiFeO_3 يمتلك بنية من البروفسكيت (perovskite) مع تشوه معيني للشبكة المكعبية المثالية. يمكن فهرسة جميع الخطوط باستخدام الشبكة المعينية ذات الزمرة $R3C$ مع الثوابت البنيوية التالية: $a_{\text{hex}}=5.577 \text{ \AA}$; $c_{\text{hex}}=13.866 \text{ \AA}$ مع تشوه ضعيف للشبكة بنسبة 0.65%. كما يظهر أن الشبكة المعينية البسيطة تختلف جدا عن الشبكة المكعبية المثالية

عدد الأنماط لكل شبكة $Z=1$ والثوابت الشبكية (psendo-cubic) هي $a= 3.96$ و $\alpha= 89.47^\circ$

لوصف الشبكة المعينية الأولية للمركب BiFeO_3 من الضروري مضاعفة pseudo-cubic حيث يكون

$$\text{عدد الأنماط لكل شبكة } z=2 \text{ والثوابت الشبكية } a_{\text{rh}} = 5.63 ; \alpha_{\text{rh}} = 59.35^\circ$$



الشكل (III-5): : تمثيل التركيب البلوري لـ BiFeO_3 في:

(أ) الشبكة الشبه مكعبية ($a = 3.96 \text{ \AA}$ و $\alpha = 89.47^\circ$ درجة)

(ب) الشبكة المعينية المربعة ($a_{\text{rh}} = 5.63 \text{ \AA}$ و $\alpha_{\text{rh}} = 59.35^\circ$)

(ج) الشبكة سداسية الشكل ($a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$ و $c_{\text{hex}} = 13.87 \text{ \AA}$) [25].

III-2- تجميع وتحديد بنية المركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$:

تم تجميع المركب $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ باستخدام تفاعل صلب-صلب وتكمن الصعوبة في عدم وجود

مخطط ثلاثي الطور $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ وقلة المعلومات عن حركية التفاعل لتوجيهها في عملية تحضير

العينات، بعد عدة محاولات تجميع للعينات تحت الضغط الجوي و تغير درجات الحرارة وطبيعة البوتقة المستعملة

تمكنا من تمييز المركبات $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من أجل $x=0.25\text{-}0.3$ وأثبتنا ان المعالجة الحرارية عند درجات

حرارة عالية جدا تسبب تفاعلا بناءا لأكسيد Fe_2O_3 مع بوتقة الألومينا لذا كان من الضروري إيجاد حل

وسيط بين درجة الحرارة وزمن التفاعل لتجنب تشكيل الشوائب وتلوث المركب بواسطة ألومينا البوتقة.

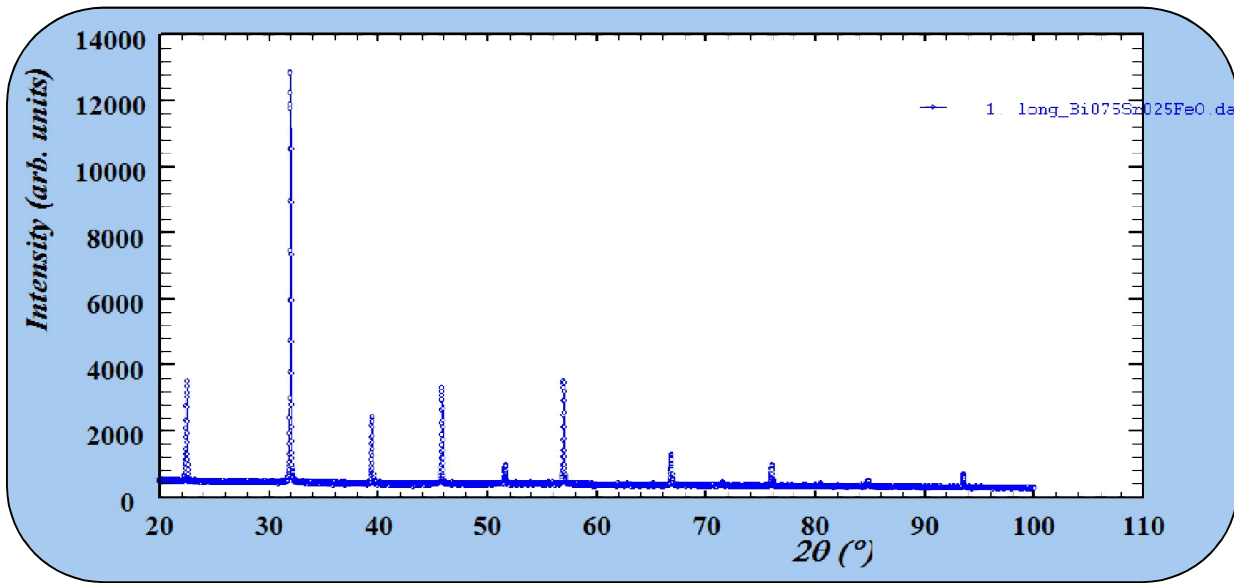
III-2-1- البروتوكول التجريبي :

تم تجميع العينات في الهواء من خلال تفاعل الأكاسيد. Bi_2O_3 (Alfa) (> 99.8% Coger) ، Fe_2O_3 (99.998%) و Sr_2O_3 (99.99%) ثم طحنها في جهاز هاون للحصول على مسحوق ناعم ثم يتم ادخال الخليط في بوتقة الألومينا ويتم تسخينه إلى 800 درجة مئوية حيث كان من الضروري إجراء العديد من عمليات السحق والطحن للحصول على خليط متجانس وطور نقي حيث يتم في كل مرة سحق وتسخين الخليط للحصول على مسحوق ناعم ذو لون أسود.

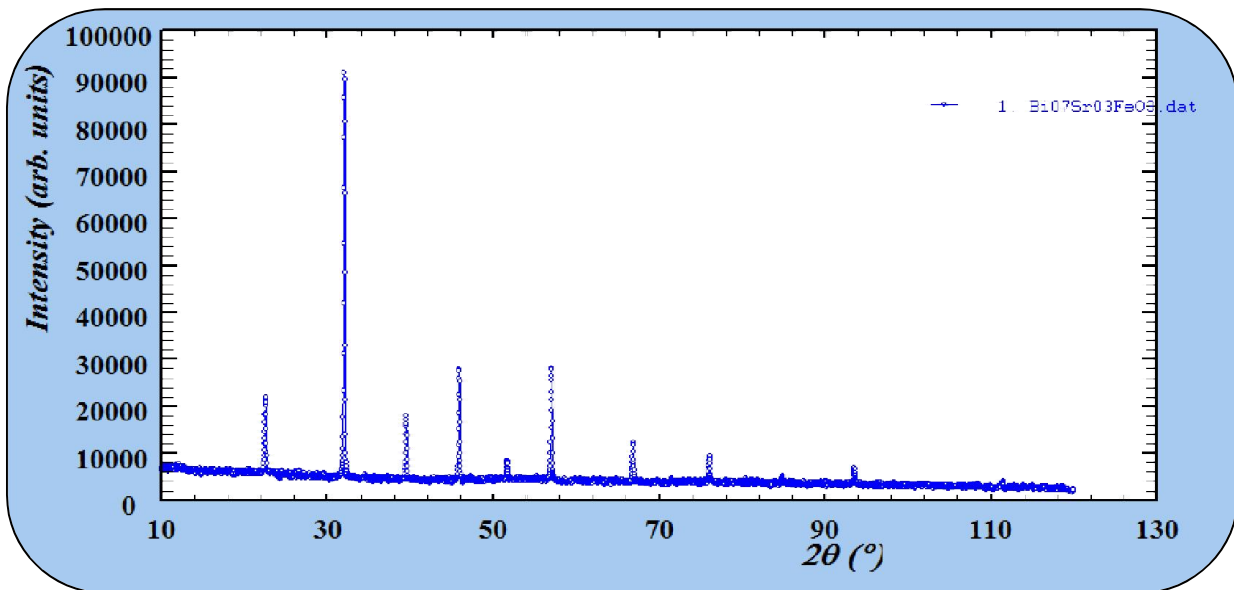
III-2-2- الدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة السينية :

تم إجراء توصيف لبنية المركبات $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ من أجل $x=0.25-0.3$ بواسطة انعراج الأشعة السينية عند درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز الانعراج الآلي المذكور سابقا حيث يتم تشعيع العينات بزمن اقتناء قدره 20 ثانية بخطوة 0.02° .

III-3- نتائج الانعراج للمركبين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$



الشكل (III - 6): مخطط الانعراج للمركب $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$



الشكل (III - 7): مخطط الانعراج للمركب $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$

III-4-4- تحديد البنية و التحسين من مخطط الانعراج :

إن تحديد البنية و التحسين نتائج مخطط الانعراج ليس بالامر الهين، فهو يحتاج الى سلسلة من الخطوات انطلاقا من تحديد البنية من مخطط الانعراج وصولا الى تحسينها، وهذا الأخير سيعتمد على طريقة ريتفلد Ritveld والتي بدورها تتوقف نتائجها على اختيار دقيق لبنية النموذج في البداية.

III-4-4-1- تحسين البنية:

إن مبدأ طريقة ريتفلد للتحسين بسيط غير انه يتطلب بعض الخبرة التي تكتسب مع الوقت حتى ندرك و نتحكم في كل مراحلها. كما وضحنا من قبل فالطريقة تعتمد على تقنية التقليل من نوع المربعات الصغرى (les moindres carrés) ومثل كل التقنيات في هذا المجال تتوقف عن الحساب من أجل أول تقليل او تصغير. وايضا الارتباط بين معاملات البنية النموذج قد يؤدي الى تباعد قيم التحسين خاصة في البداية.

كما قلنا من الضروري ايجاد نموذج بنيوي لبدا التحسين وهذا عن طريق برامج خاصة لتحديد البنية انطلاقا من قاعدة بيانات في علم البلورات .

من المخطور تحسين كل معاملات البنية في وقت واحد، لهذا نحسن البعض منها في البداية و البعض الآخر يجب تثبيته حتى المرحلة الأخيرة من التحسين.

قبل بداية التحسين يجب تجميع كل المعلومات الممكنة التي تخص العينة (معاملات الخلية للشبكة البلورية، الشروط التجريبية للمعطيات بالأخص نقطة الإنطلاق وحيودها، معاملات الضجيج في مخطط الانعراج (bruit de fond).

مراحل تحسين البنية :

➤ ادخال معامل السلم

➤ تحديد نقطة البداية لاختيار نقاط من الضجيج و كذلك معاملات الخلية للشبكة

البلورية. بالنسبة للضجيج يمكن تحديد نقطتين ولكن من الأحسن تحديد نقاط أكثر و هنا

سيستعمل الاستقطاب الخطي (l'interpolation linéaire) .

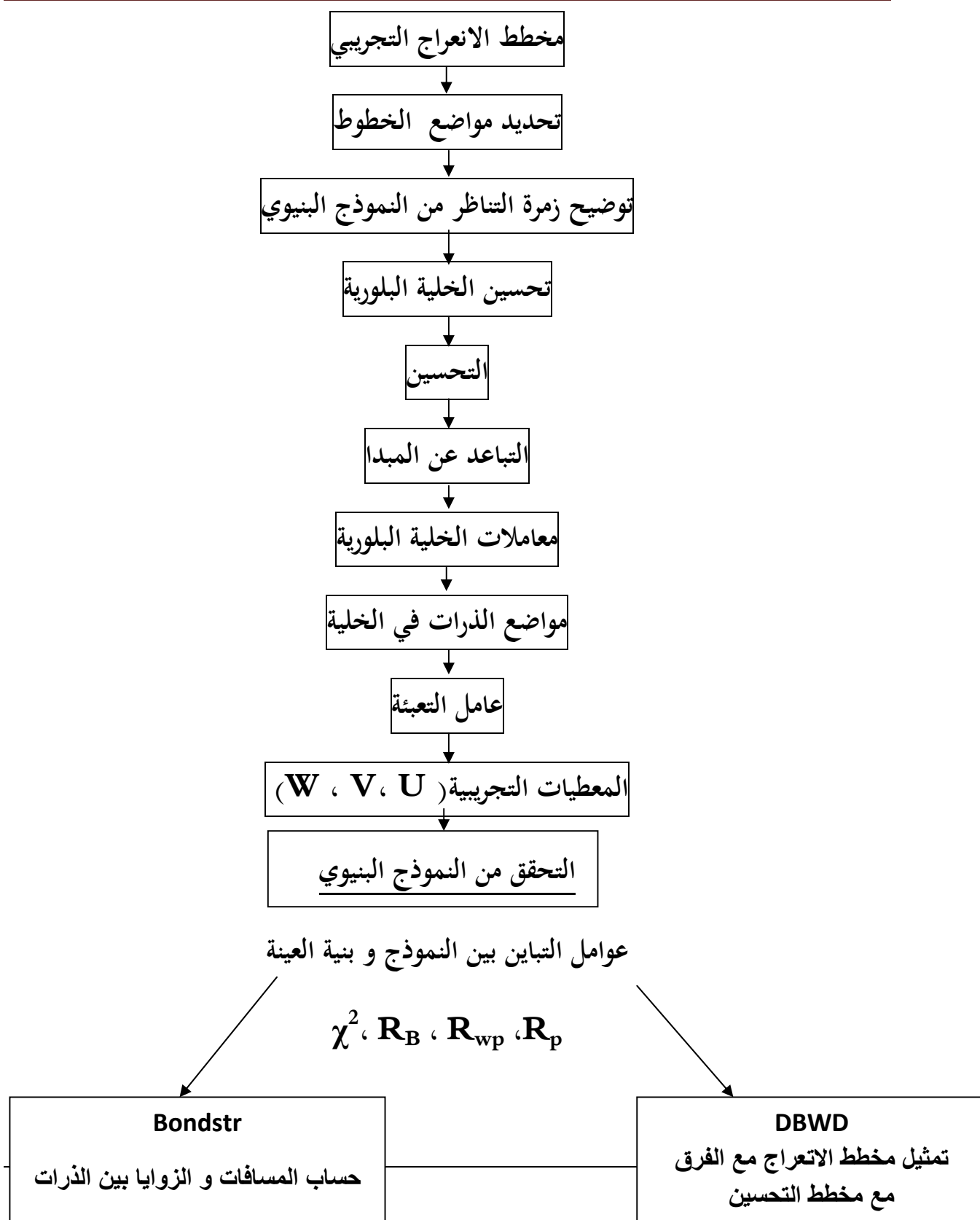
➤ تحديد مواقع الذرات و معامل ديباي و في حالة كون المعطيات مأخوذة في درجة حرارة عالية.

➤ معاملات الشبكية للنموذج البنيوي ومعاملات اللاتناظر.

➤ معامل التعبئة للذرات.

➤ تحويل المعامل الكلي لدرجة الحرارة الى معاملات جزئية خاصة متماثلة المناحي.

و فيما يلي نوضح خطوات التحسين انطلاقا من مخطط انعراج بواسطة برنامج fullprof :



الشكل (III - 8): مخطط يوضح خطوات التحسين بواسطة برنامج fullprof

III-4-2- النموذج البنوي المقترح:

في بداية الأمر، قمنا بملاحظة مخطط الانعراج و حللناه باستعمال برنامج لتحديد اطوار البنية

EVA (Socabum/Bruker) مع اختيار قاعدة بيانات ICSD-JCPDS PDF-2

و النتائج نعرضها في الجدول (1) و(2). واخترنا بنية المركب $\text{BiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ و المركب

$\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ كنموذج بنوي.

```

*data for ICSD #51664
Coll Code 51664
Rec Date 2003/10/01
Mod Date 2008/02/01
Chem Name Bismuth Iron(III) Oxide
Structured Bi Fe O3
Sum Bi1 Fe1 O3
ANX ABX3
D(calc) 8.32
Title Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of
Bi Mn(x) Fe(1-x) O3 solid solutions
Author(s) Sosnowska, I.;Schaefer, W.;Kockelmann, W.;Troyanchuk, I.O.
Reference Materials Science Forum
(2001), 378, 616-620
Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw
(2002), 1, 1-123
Appl. Phys. A
(2002), 74, S1040-S1042
Unit Cell 5.58102(4) 5.58102(4) 13.8757(2) 90 90 120
Vol 374.29
Z 6
Space Group R 3 c H
SG Number 161
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hR10
Wyckoff b a2
R Value 0.027

Red Cell RH 5.581 5.581 5.636 60.327 60.327 60 124.764
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
Comments Stable up to 1083 K (2nd ref., Tomaszewski), decomposes
above 1123 K
Time-of-flight measurement
Same data from 3rd ref. (Sosnowska et al.)
Neutron diffraction (powder)
The structure has been assigned a PDF number (calculated
powder diffraction data): 01-070-5668
The structure has been assigned a PDF number (experimental
powder diffraction data): 71-2494
Rietveld profile refinement applied
Structure type : LiNbO3

Atom # OX SITE x y z SOF H
Bi 1 +3 6 a 0.0 0.0 0.0 1. 0
Fe 1 +3 6 a 0.0 0.0 0.2208(1) 1. 0
O 1 -2 18 b 0.4452(2) 0.0176(2) 0.9520(1) 1. 0
*end for ICSD #51664
    
```

```

*data for ICSD #107081
Coll Code 107081
Rec Date 2005/10/01
Chem Name Bismuth Strontium Iron Oxide (0.8/0.2/1/2.9)
Structured (Bi0.8 Sr0.2) Fe O2.9
Sum Bi0.8 Fe1 O2.9 Sr0.2
ANX ABX3
D(calc) 7.72
Title Crystal structure, electronic structure, and magnetic properties of
bimuth-strontium ferrites
Author(s) Li, J.;Duan, Y.;He, H.;Song, D.
Reference Journal of Alloys Compd.
(2001), 315, 259-264
Unit Cell 3.9524 3.9524 3.9524 90. 90. 90.
Vol 61.74
Z 1
Space Group P m -3 m
SG Number 221
Cryst Sys cubic
Pearson cP5
Wyckoff c b a
Red Cell P 3.952 3.952 3.952 90 90 90 61.742
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Some Fe may be in the voids of the O-position
Cell of (Bi.67 Sr.33) Fe O2.835: 3.9465
The structure has been assigned a PDF number (calculated
powder diffraction data): 01-072-9212
Structure type : CaTiO3
X-ray diffraction (powder)
No R value given in the paper.
At least one temperature factor missing in the paper.

Atom # OX SITE x y z SOF H
Bi 1 +3 1 a 0 0 0 0.8 0
Sr 1 +2 1 a 0 0 0 0.2 0
Fe 1 +3 1 b 0.5 0.5 0.5 1. 0
O 1 -2 3 c 0 0.5 0.5 0.967 0

*end for ICSD #107081
    
```

قبل بدأ التحسين باستعمال طريقة ريتفلد فمننا بإدخال المعلومات التالية لبرنامج fullprof :

➤ معامل السلم.

➤ الإحداثيات الذرية في الخلية البلورية .

➤ معاملات التأثير الحراري B_{iso} .

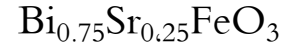
➤ معامل التعبئة الذرية للمواقع .

➤ معاملات التناظر.

➤ والاتجاهات المفضلة.

نتائج التحسين المتحصل عليها موضحة في الجداول التالية:

الجدول (III - 1): الثوابت البنيوية وعوامل و الجودة من تحسين ريتفلد لمخطط انعراج الأشعة السينية للمركب



$\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$						
نوع الزمرة الفضائية : $P m-3m$						
ثوابت الخلية						
$a = 3.957208$		$b = 3.957208$		$c = 3.957208$		
$\gamma = 90^\circ$		$\beta = 90^\circ$		$\alpha = 90^\circ$		
الاجهاد	عامل Biso (Å^2)	معدل الانشغال Taux d'occupation	مواضع وايكوف (wykoff)			الذرات
			Z	Y	X	
	4.7489	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000	Bi
	4.7489	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000	Sr
	3.9699	1.0000	0.5000	0.5000	0.5000	Fe
	3.0386	0.90287	0.5000	0.5000	0.0000	O
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution						
$R_B = 10.44 \cdot R_F = 8.48$						

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 140^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	12
Wavelength (Å)	1.5406

Profile parameters:

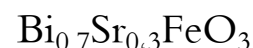
Pseudo-Voigt function:

$PV = \eta L + (1-\eta) G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Hafwidth parameters : $U = 0.025364$; $V = -0.020012$; $W = 0.16968$

الجدول (III - 2): الثوابت البنيوية وعوامل الجودة من تحسين ريتفلد لمخطط انعراج الأشعة السينية للمركب



$\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$						
نوع الزمرة الفضائية : P m-3m						
ثوابت الخلية : a = 3.9599 ، b = 3.9599 ، c = 3.9599						
$\gamma = ، 90^\circ \beta = ، 90^\circ \alpha = 90^\circ$						
الاجهاد	عامل Biso (Å^2)	معدل الانشغال Taux d'occupation	مواضع وايكوف (wykoff)			الذرات
			Z	Y	X	
	4.39090	0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	Bi
	4.39090	0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	Sr
	2.77141	1.00000	0.50000	0.50000	0.50000	Fe
	1.39886	0.89443	0.50000	0.50000	0.00000	O
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution $R_B = 34.28, R_F = 36.66$						

Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 140^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	12
Wavelength (Å)	1.5406

Profile parameters:

Pseudo-Voigt function:

$PV = \eta L + (1-\eta) G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Hafwidth Parameters : $U = 0.128074$; $V = -0.113273$; $W = 0.050095$

III-4-3- مناقشة النتائج:

➤ من أجل $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$:

نلاحظ من خلال مخطط التحسين لمخطط الانعراج المنجز وانطلاقا من البنية النموذجية للمركب

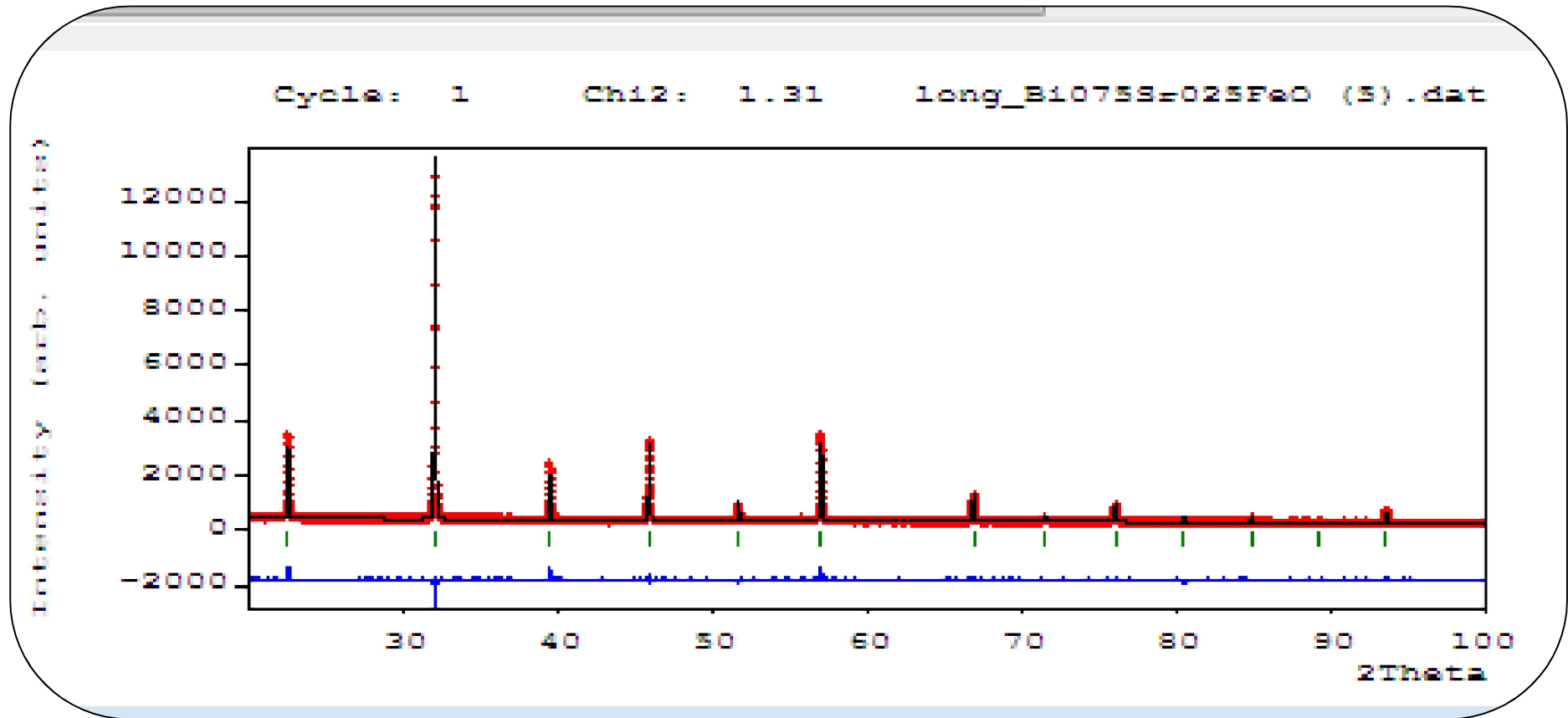
$\text{Bi Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ قيم مقبولة للقيمة $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ وكذلك معاملات : $R_F = 8.48$ و $R_B = 10.44$ وثوابت الخلية المتحصل عليها : $c = 3.9599$ ، $b = 3.9599$ ، $a =$ وأيضا البنية حددت على أنها تنتمي للزمرة $P m-3m$ ، ومعامل التأثير الحراري متمائل المناحي B_{iso} المتعلق بموضع واحد هو نفسه بباقي المواضع .

➤ من أجل $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$:

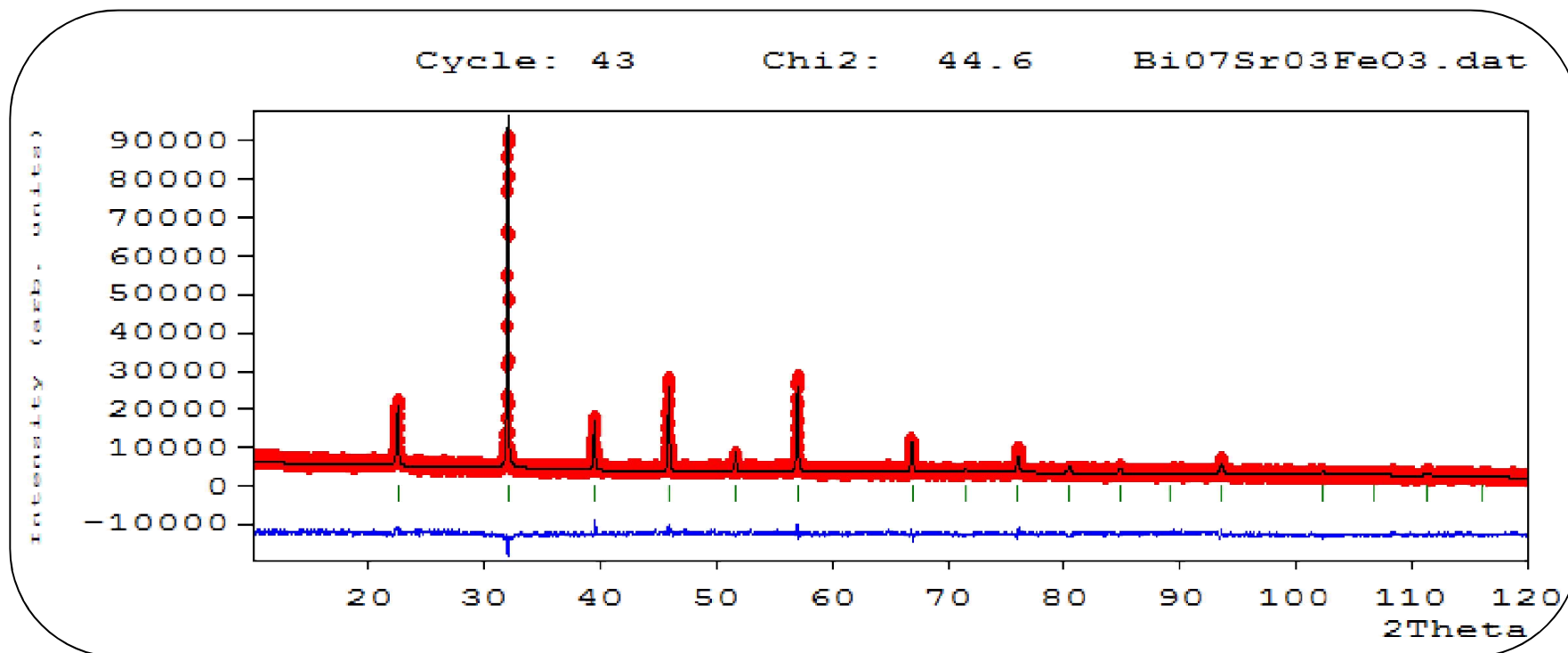
نلاحظ من خلال مخطط التحسين لمخطط الانعراج المنجز وانطلاقا من البنية النموذجية للمركب

$\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ قيم مقبولة للقيمة : $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ وكذلك معاملات : $R_F = 36.66$ ، $R_B = 34.28$ ، وثوابت الخلية المتحصل عليها : $c = 3.9599$ ، $b = 3.9599$ ، $a = 3.9599$ ، وأيضا البنية حددت على أنها تنتمي للزمرة $P m-3m$ ، ومعامل التأثير الحراري متمائل المناحي B_{iso} المتعلق بموضع واحد هو نفسه بباقي المواضع .

المنحنيات في الشكل (III - 7) والشكل (III - 8) تمثل مخطط الانعراج التجريبي للأشعة السينية والمحسوب المتحصل عليه بعد التحسين بطريقة ريتفولد .



الشكل ((III - 9): نتائج تحسين ريتفلد للمركب $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$



الشكل (III - 10) : نتائج تحسين ريتفلد للمركب $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$

III-5-الملاحظة والاستخلاص:

التحسين يعطي قيم جد مرتفعة للعاملين R_F و R_B بالرغم من عدة محاولات لتخفيضها وهذا راجع حسب تفسيرنا إلى عدة عوامل منها : وقت تسجيل الشعاع المنعكس، ظروف التجربة، وجود توزيع إحصائي عشوائي في البنية البلورية الذي لم يؤخذ بعين الاعتبار أثناء التحسين... إلخ.

الختامة

تحتوي المواد متعددة الخصائص الحديدية على عدة خصائص حديدية من بينها الحديدية الكهربائية والحديدية المغناطيسية والحديدية المرونية، ويتم توسيع هذا التعريف ليشمل كل المواد المضادة للتأكسد، هذه الخصائص المتعددة في حد ذاتها تجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات التكنولوجية، خاصة مجال تخزين المعلومات والطاقة، وقمنا في هذه الدراسة بالتركيز على هذه الفئة من المواد بهدف إنتاج مواد جديدة مشتقة منها، ولها نفس خصائصها، لغرض تطويرها وتوسيع مجالات استعمالها، حيث قمنا بتحضير العينتين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ودراسة خصائصهما البنيوية استنادا على خصائص المركب الأصلي BiFeO_3 لهذه المواد، وذلك باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق، ومعالجة بياناتها باستعمال برنامج Fullprof الذي يعتمد على طريقة ريتفلد Rietveld لتحسين البنية البلورية، حيث توصلنا في الأخير على نتائج تقريبية، حيث استنتجنا أن العينتين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ذات بنية مكعبية وزمرة فضائية من نوع Pm-3m .

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية

- [1] - بكاكرة كريمة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}FeO_3$ " ، مذكرة ماجستير، جامعة الوادي ، (2015)
- [2] - ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2004)
- [3] - ع. الشاذلي، "فيزياء الجوامد الجزء الأول"، جامعة عين الشمس، مصر.
- [4] - ط. عُدّاب، "الأشعة السينية التشخيصية"، دار الفجر للنشر و التوزيع، القاهرة مصر، (2008)
- [5] - س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر، ورقلة، الجزائر. (2012).
- [6] - ع. الهزاري، "الحالة الصلبة للمادة الفصل الرابع"، السعودية.
- [7] - الزبيدي، "الفيزياء الحديثة"، رجب (1427هـ).
- [8] - م. سليمان، أ. باشا، ش. خيري، "سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، القاهرة مصر، (2005).
- [9] - ش. كيتل، ي. ليتو، م. فرج، "المبادئ الأساسية في فيزيقا الجوامد"، مكتبة النهضة المصرية القاهرة (1962).

المراجع باللغة الأجنبية

- [10] A. Boultif, D. Louer – Indexing Powder Patterns With DICVOL, Rece Developements – Les sixièmes journées nationales de chimie, 13 – 14 et 15 Avril (2004)
- [11] Pannetier J. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).
- [12] . D.Louer, Journal de Physique III, Volume (1996)
- [13] <http://scienceschimiques.univ-rennes1.fr>

قائمة المراجع

- [14] A. Lebail, Power Diffraction II, NIST Special Publication, 846 (1992).
- [15] M, Elyes Dib thèse magister d'état,(2010)
- [16] E.Castel, thèse doctorat d'état, univ Bordeaux1,France(2009) .
- [17] Morgane Presle,thèse doctorat d'état, école polytechnique, Paris,(2011)
- [18] Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials 5, 823 (2006)
- [19] Xavier Fabreges,thèse doctorat, UnivParis XI Orsay.
- [20] Delphine Lebeugle,thèse doctorat d'état,Univ Paris XI ORSAY, France(2007)
- [21] Bertrand Dupé, thèse doctorat d'état, école centrale Paris,(2010)
- [22] I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekperov, F.M. Salaev, Physica Status Solidii a, 57, 99 (1980)
- [23] C. Tabares-Munoz, J-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, H. Schmid, Japanese Journal of Applied Physics, 24, Supplément 24-2, 1051 (1985)
- [24] Yu. F. Popov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev et al., JETP Letters, 57, 69 (1993)
- [25] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, Ferroelectrics, 162, 135 (1994)
- [26] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Nature materials 5, 823 (2006)

- [27] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorobev, JETP Letters, 79 N°11, 571 (2004)
- [28] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin et al., Magnetoelectric Phenomena in Crystals, Ed. By Manfred Fiebig, Kluwer Academic, Boston (2004)
- [29] M. Mostovoy, Physical Review Letters, 96, 067601 (2006)
- [30] C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)
- [31] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, Journal of Physics C: Solid State Physics 15, 4835 (1982)
- [32] R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, Journal of The Physical Society of Japan, 75, N°8, 084718-1 (2006)
- [33] K. Belakroum, Habilitation Universitaire, Université Kasdi Merbah-Ouargla (2014)
- [34] Y. P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, Journal of Physics D : Applied Physics, 39, 2019(2006)
- [35] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V Balatsky, Physical Review Letters, 95, 057205 (2005)
- [36] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969).
- [37] M. I. Sturza, "Oxyfluorures de fer de type pérovskite: influence du sousréseau anionique sur les structures et les propriétés physicochimiques", thèse dedoctorat, university Lille1, (2011).
- [38] M. Lamrani, N. Amaouz, "Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques

- a Structure Perovskite complexe de Type $1-x \times 1-y \times 3 \text{ Ca A Ti B O } \square \text{ A} = \text{Sr, B} = \text{Zr} \dots \square$ ", thèse
- [39] doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, (2011).
R. M. Mark, "Electronic structure study of copper-containing perovskites", these
- [40] doctoral in philosophy, university college London, British, (2010).
C. Carrétéro, "Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite: propriétés structurales et électroniques de l'interface $3 \text{ LaAlO} / 3 \text{ SrTiO}$ ", thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [41] P. Berastegui, s.-g. eriksson, s. hull, mater. res. bull. 34 (1999) 303–314.
- [42] J. N. Lalena, D. A. Cleary, "Principles of inorganic materials design", ISBN, (2005) 0-471-43418-3.
- [43] F. Ramezanipour, J. E. Greedan, J. Siewenie, T. Proffen, D. H. Ryan, A. P. Grosvenor, and R. L. Donabarger, inorg. chem. 50 (2011) 7779–7791.
- [44] A. Brisse, "Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour piles à combustible sofc fonctionnant à température réduite", thèse doctorat, université Joseph fourier-grenoble i, u.f.r de chimie, (2006).
- [45] M. Velazque, "Croissance cristalline, magnétisme critique et magnéto-résistance colossale dans les manganites à structure Ruddlen-Popper $\text{La}_{1.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", thèse docteur, université Paris XI ufr scientifique d'orsay, (2001).

- [46] K. R. Kendall, C. Navas, K.T. Julie, C. Hans., D. Recent, "In perovskite-based Oxide ion conductors", Cambridge, elsevier science B.V, (1995).
- [47] M. Ceretti, "Formation de couches infinies de SrFeO_2 par la méthode CaH_2 , étude du mécanisme réactionnel par diffraction de neutrons", université de Rennes, France 1 – 263, (2010) 74205 – 35042.
- [48] J. Rodríguez, Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", 55–69.
- [49] Petricek, V. Dusek, M. & Palatinus, L. crystallographic computing system JANA2006: general features (2014). z. kristallogr.229(5), 345–352.
- [50] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, "Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction", IUCr: Newsletter of the CPD.
- [51] 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).
- [52] A. Bouhali, "synthèse caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de strontium", mémoire magister en chimie, université mentouri, Constantine, Algérie, (2005).
- [53] E. C. Sullivan, "Anion manipulation in perovskite-related materials", these doctoral in Philosophy, university of Birmingham, Birmingham, (2009).
- [54] S. Benmokhtar, "Affinements méthode de Rietveld (Fullprof)", université Hessa II – Mohamedia Ben M'sik, (2010).
- [55] M. E. Dib, "Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de zirconium", mémoire magister en chimie, cristalochimie, université mentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [56] L. Lutterotti, "Introduction to diffraction and the Rietveld method", labortorio en etecnologia scienza dei materiali, (2012).

قائمة المراجع

- [57] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 303-314.
- [58] <http://www.nokiamoon.com/vb/showthread.php>.

الملخص

تعد المواد المتعددة الخصائص الحديدية من أهم المواد المستعملة في التطبيقات التكنولوجية الهامة، بفضل امتلاكها لعدة خصائص حديدية مقترنة، كالخاصية الحديدية الكهربائية والحديدية المغناطيسية، المطبقتان في مجال تخزين المعلومات والطاقة، في هذا العمل تمت دراسة الخصائص البنيوية البلورية للمركبين $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ و $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ، استناداً على خصائص المركب الأساسي لهذه الفئة من المواد BiFeO_3 ، وذلك باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق، ومعالجة بيانات الانعراج وتحسينها بطريقة ريتفلد **Rietveld**.

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة السينية على المساحيق، المواد متعددة الخصائص الحديدية، جهاز الانعراج الآلي، طريقة ريتفلد **Rietveld**.

Résumé

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux les plus importants utilisés dans des applications technologiques importantes, grâce à la possession de plusieurs propriétés de ferroïques associés, comme propriété ferroélectrique et ferromagnétique. dans ce travail a été étudié les caractéristiques structurelles des composés $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ et $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ basée sur les propriétés de composée BiFeO_3 , en utilisant la technique de diffraction de rayons X sur des poudres, et un traitement des données par raffinement à l'aide de méthode de Rietveld.

Mots clés: Diffraction des rayons X sur poudres, matériaux multiferroïques, diffractomètre, méthode de Rietveld.

summary

Multiferroic materials are the most important materials used in important technological applications, to the possession of several associated ferroic properties, such as ferroelectric and ferromagnetic properties. in this work we has been studied the structural characteristics of crystalline parameter of compound $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$, on the basis from a basic composite BiFeO_3 has properties of the class of this material, using the X-ray powder diffraction technique, and processing refinement by Rietveld method .

Key words: X - ray diffraction on powders, multiferroic materials, diffract meter , Rietveld method.