

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

شعبة: الفيزياء

تخصص فيزياء المواد

مقدمة من طرف الطالب : ضيفه يزيد

دراسة تطور الخصائص البنيوية لمركبات ABB'X4

بطريقة ريتنلد

بعنوان :

نوقشت يوم : 19 جوان 2021

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة :

رئيساً
ممتحن
مشرفاً ومقرواً

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

أستاذ محاضر - أ
أستاذ محاضر - ب
أستاذ محاضر - أ

شهرة ثورية
بعطوش منى
بلعكروم كريمة

الموسم الجامعي : 2021/2020

الإهداء

افتتح باب هذا الإهداء ببسم الله الرحمن الرحيم... الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه ومن تبعهم بإحسان إلى يوم الدين وبعد...

أهدي هذا العمل الكبير إلى من وضع المولى - سبحانه وتعالى - الجنة تحت قدميها، ووقرها في كتابه العزيز "

أمي الحبيبة "، حفظها الله.

وإلى من كان له الفضل الكبير في بلوغي هذا التعليم فقد وضعني على الطريق الصحيح " والدي الحبيب "

وإلى من كانت سندا ودعما لي طيلة هذا المشور زوجتي الغالية "مريم"

وإلى فلذات كبدي وروحي فتح الله عليهم فتوح العارفين، ورزقهم الحكمة والعلم النافع واليقين "قسوم" و "ميهي"

وإلى من أظهروا لي ما هو أحلى من الحياة إخوتي وأخواتي الأعزاء فقد كانوا ملجئي وملاذي في كل الصعاب إلى من تذوقت معهم أحلى اللحظات .

وأقترب بإهدائي إلى أستاذتي الفاضلة " بلعكروم كريمة " فقد كانت لها الفضل في هذا العمل القيم وإلى جميع أستاذتي الكرام ممن لم يتوانوا في مد يد العون لي . إلى كل من نسيه القلم وحفظه القلب.

□ أهدي لكم هذا العمل المتواضع... ونسأل الله أن يجعله نبراساً لكل طالب علم

□ يزيد ضيف

شكر وتقدير

الفضل والمنة لك ربنا وفقتنا للإتمام هذا العمل فنحملك عمرا لا يحصى ونثني على
كمال منك وعظيم صفاتك ما يليق بمقام سلطانك فلك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت
ولك الحمد بعد الرضا.

يسرنا بعد انتهاءنا من هذا العمل المتواضع ، أن نتقدم بجزيل شكرنا للأستاذة "يلعدروم كريمة"
لتفضلها بالإشراف على هذا البحث .

إلى الأستاذة أعضاء لجنة المناقشة المتكونة من :

الأستاذة " ثورية شهرة " و الأستاذة " بعتوش منى "

كما لن ننسى شكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة واستقبلنا بصدر رحب،

و كل من وعانا ووعا لنا

يزير ضيف

فهرس المحتويات

أ	الإهداء
ب	الشكر والتقدير
ج	الفهرس
هـ	قائمة الجداول
و	قائمة الأشكال
ح	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة
2	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول	
4	I وصف عام
4	1-1-I نبذة عن حجر السينال
4	2-1-I حالات حجر السينال الجيولوجية
4	3-1-I خصائص حجر السينال
4	2-I- بنية السينال
7	1-5-I نظرية المجال البلوري
9	2-5-I اسس نظرية المجال البلوري:
12	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني	
14	II: الأشعة السينية
14	1-II: مقدمة
14	2-II: تاريخ الأشعة السينية
15	3-II ماهية الأشعة السينية
16	1-3-II: آلية توليد الأشعة السينية
17	2-3-II: الأشعة السينية الانكباحية
17	3-3-II: الأشعة السينية المميزة
19	4-3-II: خصائص الأشعة
19	5-3-II: طيف الأشعة السينية والعوامل المؤثرة
20	4-II: الانعراج في الشبكة البلورية
20	1-4-II: مفهوم الانعراج

21	2-4-II قانون براغ (law s'Bragg) في الحيود
23	5-II : الطرق التجريبية لحيود الأشعة (الأمواج) على البلورات
24	1-5-II طريقة فون لاو
24	2-5-III : طريقة تدوير البلورة (البلورة الدوارة)
24	6-II : مختلف طرق وبرامج معالجة انعراج الأشعة X :
29	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث	
29	1-III : مقدمة
29	2-III : تحليل مخططات الانعراج الأشعة السينية
30	3.III : تحديد البنية البلورية
31	4-III : مناقشة النتائج
37	مرجع الفصل الثالث

قائمة الأشكال

الرقم	محتوى الشكل	الصفحة
الفصل الأول		
1	الشكل 1.1: بلورات لحالات حجر السينال الجيولوجية	4
2	الشكل 2.1: بنية السينال يمكن تقسيم الشبكة الأولية إلى مكعبات صغيرة الموقع A والمواقع B وذرات O (الدوائر الكبيرة) موضحة كمكعبين	5
3	الشكل 3.1 : الشبكة الأولية لبنية السينال توضح مواضع الأيونات في مكعبين متجاورين.	5
4	الشكل 4.1: الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة	7
5	الشكل 5.1: الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة	8
6	الشكل 6.1: الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الستة	8
7	الشكل 7.1 : موقع الليكاندات في اركان الأسطح الستة للمكعب .	9
8	الشكل 8.1 : مجموعة المدارات (dz^2, dx^2-y^2) ذات الطاقة العالية و (dz^2, dx^2-y^2) ذات الطاقة العالية	10
9	الشكل 9.1 : مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثماني الأوجه	11
الفصل الثاني		
10	الشكل 1.2: موقع الأشعة السينية ضمن مخطط طيف الأشعة الكهروطيسية	15
11	الشكل 2.2 : يبين الأجزاء الأساسية في مولد الأشعة السينية	16
12	الشكل 3.2 : يبين كيف تتولد الأشعة السينية الإنكباحة	17
13	الشكل 4.2 : يبين كيف تتولد الأشعة السينية المميزة	18
14	الشكل 5.2 : يبين الطيف الكامل للأشعة السينية	18
15	الشكل 6.2 : طيف الأشعة السينية لأنود مصنوع من الرديوم المطعم بالروتينيوم	20
16	الشكل 7.2 : العلاقة بين قيمة التيار المطبق على أنبوب الأشعة السينية وكمية الإشعاع الناتج	20
17	الشكل 8.2 : تفاعل الأشعاع مع المادة	22
18	الشكل 9.2 : الحيود على مستويين ذريين	22
19	الشكل 10.2 : رسم تخطيطي وضع الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة وفق نظرية براغ	22
20	الشكل 11.2 : الحيود واختلاف الأشعة للمستويات	22
21	الشكل 12.2 : رسم تخطيطي وضع الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة	22
22	الشكل 13.2 : شكل يوضح الترتيب التجريبي لأخذ صورة وفق طريقة لاو	23
23	الشكل 14.2 : رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة	24

الفصل الثالث

29	الشكل 1.3: يمثل أنماط حيود مسحوق الأشعة السينية لـ : $y = 1.00$	24
31	الشكل 2.3: مخططات انعراج الأشعة السينية بالنسبة للمركبات $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ من اجل $y = 1.00, 1.05, 1.20, 1.25, 1.30$	25
36	الشكل 3.3: ثابت الشبكة a كدالة لتكوين y في درجة حرارة الغرفة	26

فهرس الجداول

الصفحة	محتوى الجداول	الرقم
الفصل الأول		
06	الجدول 1.I: يوضح المسافات بين الذرات في السبينال	1
الفصل الثالث		
33	الجدول 1.3: ملخص نتائج التحسين لتحديد البنية للمركب $CuCrZr_2-ySe_4$	2
34	الجدول 2.3: مقارنة المسافات بين الذرية لـ $CuCrZrSe_4$ و $CuCrSnS_4$ و $CuCrTiS_4$	3
35	الجدول 3.3: المواضع الذرية ، والإشغال ، والمعلبات الحرارية لـ $CuCrZr_2-ySe_4$ ، تم الحصول عليها من بيانات XRD لتحسين Rietveld	4

قائمة الرموز

الرمز	مدلوله	حدته
a	أحد وسائط الشبكة البلورية.	[°A]
A	كاتيون .	
b	أحد وسائط الشبكة البلورية	[°A]
B	كاتيون	
c	العينة وأحد وسائط الشبكة البلورية	[°A]
C	سرعة الضوء في الفراغ	m/s
C°	درجة الحرارة .	C°
d	عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الشعاع	
d_{hkl}	المسافة البينية بين مستويات الشبكة البلورية.	[°A]
d_z^2	مدار في الطبقة 3d	
dX^2-Y^2	مدار في الطبقة 3d	
dXY	مدار في الطبقة 3d	
dXZ	مدار في الطبقة 3d.	
dYZ	مدار في الطبقة 3d.	
e	إلكترون $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ c}$	C
E	طاقة الفوتون	[ev]
Eg	مستوي طاقى .	
Ev	عصابة التكافؤ	
h	ثابت بلانك $h = 6.62 \times 10^{-34}$	[J.S ⁻¹]
I	شدة الإشعاع شدة	[UA]
K	الطبقات ذات الرتبة 1 في الذرة	
L	الطبقة ذات الرتبة 2 في الذرة	
M	الطبقة ذات الرتبة 3 في الذرة .	
n	عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس	
N	الطبقات ذات الرتبة n (عدد نقاط الرسم البياني r_A .)	
R _A	نصف قطر الأيون A.	[°A]
R _B	نصف قطر الأيون B.	[°A]
R _O	نصف قطر الأيون O.	[°A]

[°A]	نصف قطر فيلم ديبيي شرر	R
[-]	أحد عوامل الثقة ويمثل القيمة المتوقعة لقيمة الوزن	R _{exp}
[-]	عامل شكل الانعراج	R _p
[-]	عامل الوزن	R _{wp}
(nm)	المسافة بين خطين متتاليين في فيلم ديبيي شرر	s
[-]	معامل التحمل " معامل غولدشميت "	t
	مصدر الأشعة X	T
[K]	درجة الحرارة المطلقة	K
	مستوي طاقي	T _{2g}
	عامل الاهتزازات الحرارية متماثلة المناحي	U _{iso}
[ev]	فرق الكمون	V
	الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية	x
	أنيون	X
	الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية	y
	الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية	z
	الفرق في الطاقة بين مجموعتي المدار d	10D _q أو Δ _o
	طاقة الانقسام هذه بطاقة استقرار المجال البلوري	CFSE
	عدد الاليكترونات التي تشغل المدار e _g	n _{e_g}
	عدد الاليكترونات التي تشغل المدار t _{2g}	n _{t_{2g}}
m	الطول الموجي للأشعة السينية	λ
Hz	تردد الموجة	ν
[°]	الزاوية بين b و c ثوابت الشبكة البلورية	α
[°]	الزاوية بين a و c ثوابت الشبكة البلورية	β
[°]	الزاوية بين a و b ثوابت الشبكة البلورية	γ
	الفرق في المسير بين شعاعين, النقص في الأكسجين	δ
[°]	زاوية الانعراج لبراغ	θ

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تم استخدام طريقة حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات المتعددة ، أو عادةً بواسطة مسحوق بلوري بشكل مستقل من قبل Debye و Scherrer في عام 1916 في ألمانيا ، ومن قبل Hull في الولايات المتحدة في عام 1917.

ومع ذلك ، استمرت الطريقة في التحسين. حتى النصف بعد قرن من الزمان ، بحيث أصبحت واحدة من الأدوات الرأسالية للعديد من التطبيقات ، مثل تحديد الطور ، وتحديد معاملات الشبكة وتحليل العيوب البلورية. خلال سبعينيات القرن الماضي ، تجلت صحة هائلة للاهتمام العلمي في مجال المساحيق ، بعد تقديم ريتفيلد في عام 1967 لطريقته القوية في تنقية البنية البلورية من البيانات المستمدة من المساحيق بعد الانعراج.

منذ ذلك الحين ، تم استخدام هذه الطريقة بشكل مكثف ، في البداية عن طريق حيود النيوترونات ، ثم بالأشعة السينية. في الوقت نفسه ، تم تقديم التقنيات التي لم تتضمن بيانات بنيوية للمدجة ملفات تعريف الخطوط بعد الانعراج لاستخلاص معلومات عن عدة عوامل (الشكل ، عرض الذروة ، إلخ) التي تحدد الانعكاسات الفردية ، تُستخدم على نطاق واسع في معظم تطبيقات حيود المسحوق وهي أساس الإجراءات الجديدة لتوصيف الخصائص المجهرية للمواد ، حيث يعد حيود المسحوق أحد أكثر التقنيات فعالية للدراسات البنية الدقيقة للبلورات ، حيث يؤدي بنا تحليل ملامح خط حيود الأشعة السينية ومواقعها في أنماط المسحوق إلى تفسير بنية وخصائص العينات المتبلورة التي تعتبر مهمة في التحقيق في الحالة الصلبة.

لقد تم إحراز تقدم كبير في توصيف الخصائص البنيوية الدقيقة الناتجة عن العديد من العيوب و الأهم هو البناء ثلاثي الأبعاد لخصائص العينات متعددة الكريستالات. وهذا يشمل شكل مجالات الحيود وتوزيع الحجم ، وتحدث التشوهات الهيكلية أثناء تطوير العينة أو معالجتها ، حيث يمثل الابتكار الرئيسي هنا في القدرة على مقارنة البيانات التجريبية بتلك المستمدة من نموذج مادي بناءً على بيانات من تقنيات أخرى أو من المعرفة السابقة للعينة المدروسة.

يعد تحسين ريتفيلد لبيانات الأشعة السينية أسلوبًا ناجحًا للحصول على هذا النوع من المعلومات. حتى الآن وعلى حد علمنا ، لم يتم إجراء دراسات منهجية ضمن نظام واحد ، وعليه فإننا سنتطرق في هذا البحث تحديد توزيع الكاتيونات في مواقع التتراهدرا (المشار إليها A) وثماني السطوح (المشار إليها B) من بنية السبينال وكذا بعض خصائص أكسيد السبينال وذلك في **الفصل الأول** وسنتطرق في **الفصل الثاني** على انعراج الأشعة السينية وطرق الانعراج وفي **الفصل الثالث** يجمع نتائج التحسينات البنيوية التي تم الحصول عليها على هذه الإسبينيل باستخدام طريقة ريتفيلد .

مراجع المقدمة العامة

- [1] أ.د.محمود نصر الدين الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها الهيئة العربية للطاقة الذرية,(8112)تونس .
- [2] أ.د.يسري مصطفى، فيزياء الحالة الصلبة، الجزء الأول، منشورات دار الأكاديمية للطباعة و التأليف والترجمة و النشر (8112)ليبيا .
- [3] د. عبيرات مقدم و أ. بلخضر عبد القادر, "الطاقة وتلوث البيئة والمشاكل البيئية العالمي", مجلة العلوم الاقتصادية وعلوم كلية العلوم الاقتصادية وعلوم التسيير جامعة عمار ثليجي الأغواط .

الفصل الأول

عموميات حول السينال

خلال هذا الفصل سنتطرق إلى وصف عام لحجر السينال وبنية السينال

ذو الصيغة الكيميائية AB_2X_4

ومجموعة الفضاء وتمائل النقاط ونظرية المجال البلوري وأسسها

I وصف عام

I-1-1 نبذة عن السبينال

السبينال هو أكسيد ذو الصيغة العامة AB_2X_4 مثل $(MgAl_2O_4)$ [1]، وغالبًا ما يوجد في بلورات ثماني السطوح. ، كان السبينال يُعرف غالبًا باسم أكسيد الألمونيوم، [3] حيث يوجد غالبًا في المناجم. ويتم إنتاج معظم السبينال ذات اللون الأحمر الياقوتي من الرواسب الغرينية في (سريلانكا وتايلاند وكمبوديا وفيتنام وميانمار وأفغانستان ونيبال وطاجيكستان وأستراليا ومدغشقر ونيجيريا وتزانيا).

I-1-2 حالات السبينال الجيولوجية

على شكل بلورات في الحجر الجيري والدولوميت التي تعرضت لتحول التلامس.

حبيبات غير منتظمة الشكل في الصخور النارية الأساسية.

على شكل بلورات وحصى بالية في الترسبات الغرينية، حيث ينتمي الإسبنيل إلى النظام البلوري المكعب.



الشكل I.1: بلورات لحالات حجر السبينال الجيولوجية

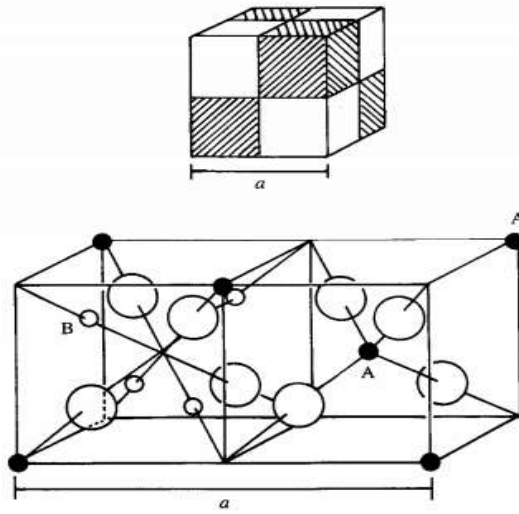
I-1-3 خصائص السبينال

السبينال مقاوم جدًا للعوامل الجوية الكيميائية والفيزيائية، وغالبًا ما يحدث في الرخام، وهو أقل مقاومة للعوامل الجوية. يتدفق السبينال بسهولة من الرخام، ويتم نقله بواسطة الجداول وهكذا يضع السبينال في الرواسب الغرينية التي غالبًا ما تعمل للأحجار الكريمة السبينال هو حجر كريم متباين اللون، مما يعني أن اللون الموجود فيه ناتج عن شوائب أثرية، علما الإسبنيل في تركيبته الكيميائية النقية عديم اللون ومع ذلك، نادرًا ما يوجد هذا في الطبيعة. والعناصر النادرة الأكثر شيوعًا التي تعطي الإسبنيل ألوانه هي (الكروم والكوبالت والحديد) [4]، حيث يسبب الكروم اللون الأحمر، بينما يسبب الكوبالت (بالحديد) اللون الأزرق.

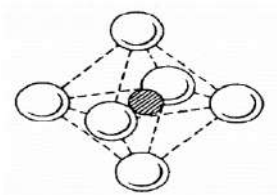
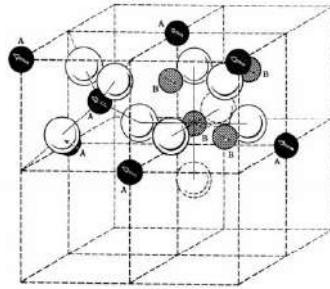
I-2- بنية السبينال

تم تحديد هيكل السبينال لأول مرة بواسطة Bragg (1915) و Nishikawa (1915)، [5،6،7]، كما تم إعطاء وصف مفصل لهذا الهيكل من قبل العديد من المؤلفين [6، 5، 4]، في أكاسيد بنية السبينال، تشكل أيون O_2 شبكة مكعبة مركزية الوجه، تحدد مواقع الكاتيون (الكاتيونات هي أيونات ذات شحنة موجبة صافية) رباعي السطوح وثمان السطوح. سيتم تحديد مواقع التتراهدرا بواسطة الترميز A ومواقع الاوكتاهدرا بالرمز B. خلية الوحدة هي خلية معينة السطوح تحتوي على مجموعتين شكل AB_2O_4 . نظرًا لأنه ليس من السهل وصف الهيكل، فإننا نصف أصغر شبكة مكعبة متعددة، تحتوي هذه الشبكة على 32 ذرة أكسجين، والتي تحدد 32 موقع B و 64 موقع A حيث تحتل الكاتيونات 8 مواقع A و 16 موقع B فقط، وبالتالي فإن أصغر شبكة مكعبة تحتوي على 8 مجموعات شكلية من النوع AB_2O_4 ، نشير بواسطة معلمة هذه

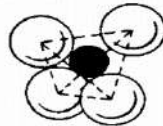
الشبكة المكعبة . لوصف الهيكل ، نقسم شبكة المعلمة a إلى 8 مكعبات ، تسمى الأوكتانات ، من الحواف $A / 2$. يوضح الشكل (2.1) مواضع الكاتيونات و الأنيونات في الثمانيين المتجاورين ، يتم وضع الأنيونات الأكسجين بنفس الطريقة في جميع الثماني: فهي تشكل رؤوس رباعي الوجوه منقوشة في مكعب من الحافة $A / 4$ ، تقع المواقع المشغولة "A" في وسط كل ثمانية أخرى ، وكذلك في نصف رؤوس جميع الثماني تشكل المواقع A في الشبكة المكعبة مصفوفتان فرعيتان مكعبتان على الوجه ومتزجتان فيما يتعلق ببعضهما البعض بواسطة $a / 4$ على طول الاتجاه [111]. المواقع "B" المحتملة موجودة في كل ثمانية أخرى. مثل ذرات الأكسجين ، تقع على ربع قطر الثماني بدءًا من أربعة من الرؤوس الثمانية للثماني. أنها تشكل رباعي الوجوه منقوشة في مكعب مع الحافة $A / 4$.



الشكل 2.I: بنية السبينال يمكن تقسيم الشبكة الأولية إلى مكعبات صغيرة المواقع A والمواقع B وذرات O (الدوائر الكبيرة) موضحة كمكعبين



موقع خلالي ثماني السطوح



موقع خلالي رباعي السطوح

لأكسجين
الكاتيون في موقع الاوكتاهدرا
الكاتيون في موقع رباعي السطوح



الشكل 3.I: خلية أولية لبنية السبينال توضح الموضع الكاتيونات في مواقع التراهدرا فقط.

لم يتم تقريبًا الوصول إلى الموضع المثالي ، وقيمة u لمعظم الإسبنيلات المعروفة الواقعة بين 0.375 و 0.385 ، تزداد u لأن الأنبيونات في مواقع التتراهدرا مجبرة على التحرك في الاتجاه [111] لتترك مسافة للكاثيونات A ، والتي تكون دائمًا تقريبًا أكبر من المساحة المثالية التي يسمح بها التجميع الأكسجين المضغوط ، ولكن دون تغيير التناظر الكلي البالغ 43 مترًا. يصبح الثماني الوجوه أصغر ويفترض تناظرًا يبلغ 3 أمتار. في الجدول (1.1) ، تُعطى المسافات بين الذرية كدالة للمعلمة الشبكية a والمعلمة u . يؤثر متوسط نصف القطر للكاثيونات بشكل أساسي على معلمة الخلية a ، بينما تؤثر النسبة بين يحدد نصف قطر الكاثيون رباعي السطوح والاوكتاهدرا بشكل أساسي قيمة u . يمكن تقريب معلمة الشبكة بالتعبير:

$$a_{\text{calc}} = \frac{8(\text{tetbond})}{3\sqrt{3}} + \frac{8(\text{octbond})}{3} \dots \dots \dots (1.1)$$

يشرح هذا التعبير 96.7% من اختلافات المعلمة الشبكية لـ 149 أكاسيدًا السبينال [10] الجدول 1.I: يوضح المسافات بين الذرات في السبينال AB_2O_4 كدالة للمعلمة شبكة a والمعلمة u (يتم تعريف u في الشبكة الأولية ، الأصل في الموقع A؛ R_0 هو نصف قطر أيون الأكسيد) [1].

الجدول 1.I: يوضح المسافات بين الذرات في السبينال

Tétra-tétra distance A-A	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra-octa distance A-B	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa-octa distance B-B	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra-O distance A-O	$a \sqrt{3} (u - 0.25)$
Octa-O distance B-O	$a [3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} \sim a (\frac{5}{8} - u)$
O-O arête du tétraèdre O-O	$a \sqrt{2} (2u - 0.5)$
O-O arête octaédrique partagée O-O	$a \sqrt{2} (1 - 2u)$
O-O arête octaédrique non partagée O-O	$a [4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a \sqrt{3} (u - 0.25) - R_0$
Rayon octaédrique	$a [3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a (\frac{5}{8} - u) - R_0$

I-3-1 نظرية المجال البلوري

هي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن الترابط في معقد ما " هو نتيجة تجاذب الكترولستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليكاندات المحيطة بما كقطب مشحونة " [18]، فيكون الترابط أيوني نقي . (إما تجاذب أيوني بين الأيونات الموجبة و السالبة لو أن الليكاندات أيونات سالبة ، أو تجاذب أيون - قطب لو أن الليكاندات عبارة عن جزيئة متعادلة) . كما أستطاعت أن تعطي: تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في معقدات الفلزات الانتقالية ، حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاق و الفلز الأيوني . تعد هذه النظرية نموذجاً بسيطاً و ليس حالاً واقعياً لما يحدث في مدارات ذرات العناصر الانتقالية ، حيث أن كلا من نظرية اصرّة التكافؤ و نظرية المجال البلوري هي حالة خاصة لنظرية الاوربتال الجزيئي و معرفة قوى التجاذب و التنافر المسؤولة عن تأثيرات المجال البلوري ، فمن الضروري معرفة العلاقات الهندسية للأوربتالات "d" (شكلها و توزيعها في الفراغ) . يمكن كتابة ست دالات موجية للأوربتالات التي لها أربعة فصوص . و لكن في الحقيقة هناك خمسة أوربتالات : حيث أن الأوربتال الخامس dz^2 ناتج عن تلاحم دالتي موجهتين هما z^2-x^2 (الدالة الموجية على الاحداثيين z, x) و z^2-y^2 (الدالة الموجية على الاحداثيين z, y) . ان صفات الاوربتال dz^2 هي معدل صفات dz^2-x^2 و dz^2-y^2 و بما أن لهذين الأوربتالين كثافة الكترونية عالية على امتداد المحور z يصبح للأوربتال dz^2 كثافة الكترونية عالية مركزة حول المحور . و بما أن احدى مركبات الدالة الموجية تكون عظيمة على طول محور x (في حالة dz^2-x^2) ، و الأخرى على طول محور y (في حالة dz^2-y^2) تكون للمحصلة dz^2 كثافة الكترونية حلقيه في المستوى xy [19]

أنواع المدار d : (مدارات d الخمسة ليست متماثلة)

مدارات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور (x, y, z) . و هي : $(dx-y, dx-z, dy-z)$ حيث تدل الرموز على مايلي:

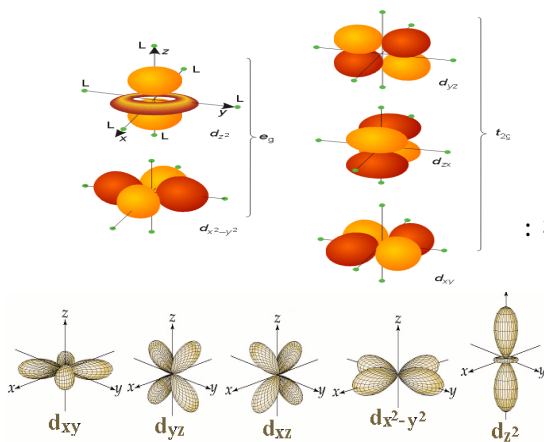
t triplet dégenérâtes أي ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزاوية 45°

g grade متماثل حول مركز المحاور.

(2) غير متماثل حول المستوى .

مدارات eg و فيها توجه الفصوص على طول المحاور وهي : (dx^2-y^2, dz^2)

حيث تدل الرموز على مايلي:



e doublet dégenérâtes أي مدارين متساويين

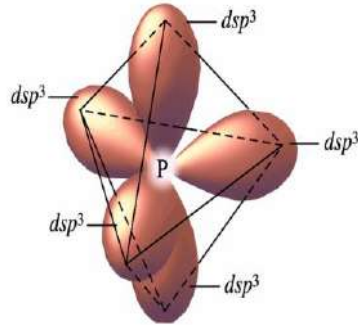
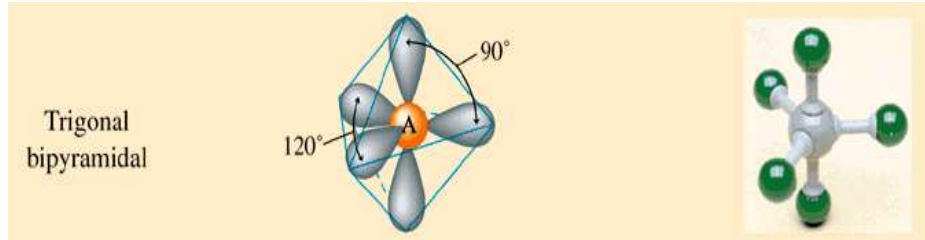
في الطاقة.

g grade متماثل حول مركز المحاور.

و يوضح الشكل التالي الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة :

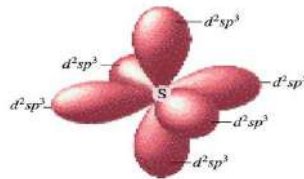
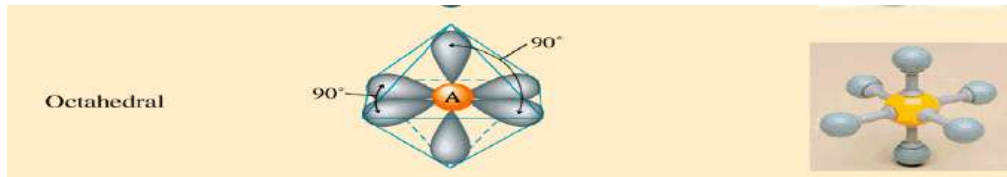
الشكل 4.I: الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة

وفيما يلي التهجين في حالة تواجد مدارات d :
 أولاً: dsp^3 : ينشأ من تهجين مدار $sp^3 + dz^2$ يعطي خمس مدارات هجينية ، مداران محوريان (يقعان على محور Z و ثلاث تكون مستوية حول محور Z و الزاوية بينها 120° .
 و تظهر أحد المدارات المحورية المهجنة في الشكل السابق بينما تكون الأخرى على المحور Z أسفل المستوى، كما تظهر أحد المدارات المستوية في الشكل السابق وستكون حولها المدارات الأخرى في نفس المستوى. [20]



الشكل 5.I : الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة

ثانياً: d^2sp^3 : و ينشأ من تهجين dx^2-y^2 مع الشكل الهجيني dsp^3



الشكل 6.I : الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الستة

I-3-2 اسس نظرية المجال البلوري:

إن نظرية المجال البلوري تعتبر نظرية مبسطة لمعرفة و تعيين تأثير الليكاندات على مدارات d الخمسة في أيون الفلز الموجب. [21] و يمكن افتراض الآتي :

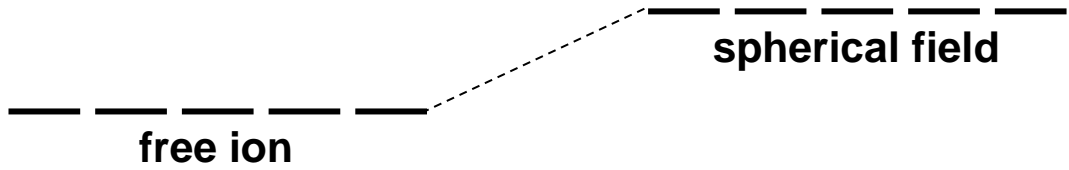
تعامل الليكاندات كأنها شحنات متمركزة .

لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليكاندات .

التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليكاند هو تجاذب و تنافر الكترولستاتيكي نقي ، فيكون الترابط بين الفلز و الليكاند أيوني نقي (Ionic Interaction) .

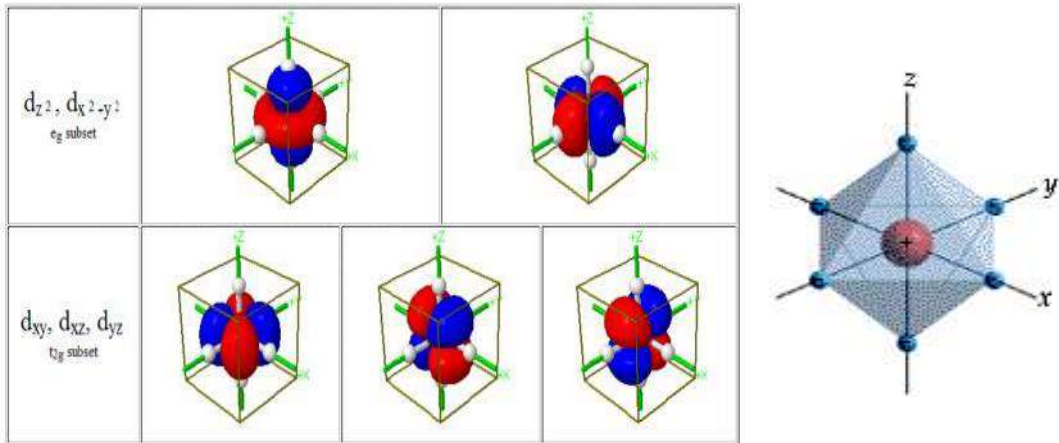
تمتلك المدارات الخمس (d) الموجودة في الفلز طاقة واحدة في الذرة الحرة ، ينقسم أو يُحطَم هذا التماثل في وجود الليكاندات حينما يتكون المعقد .

في أيون الفلز الغازي المفصول تكون مدارات d الخمس ذات طاقة متماثلة ، يُطلق عليها بأنها منحلة (degenerate) ، بمعنى لو أنه وُجد إلكترون واحد يمكنه أن يوجد في أي مدار منها لأنها متكافئة. [22،23]. ونفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.



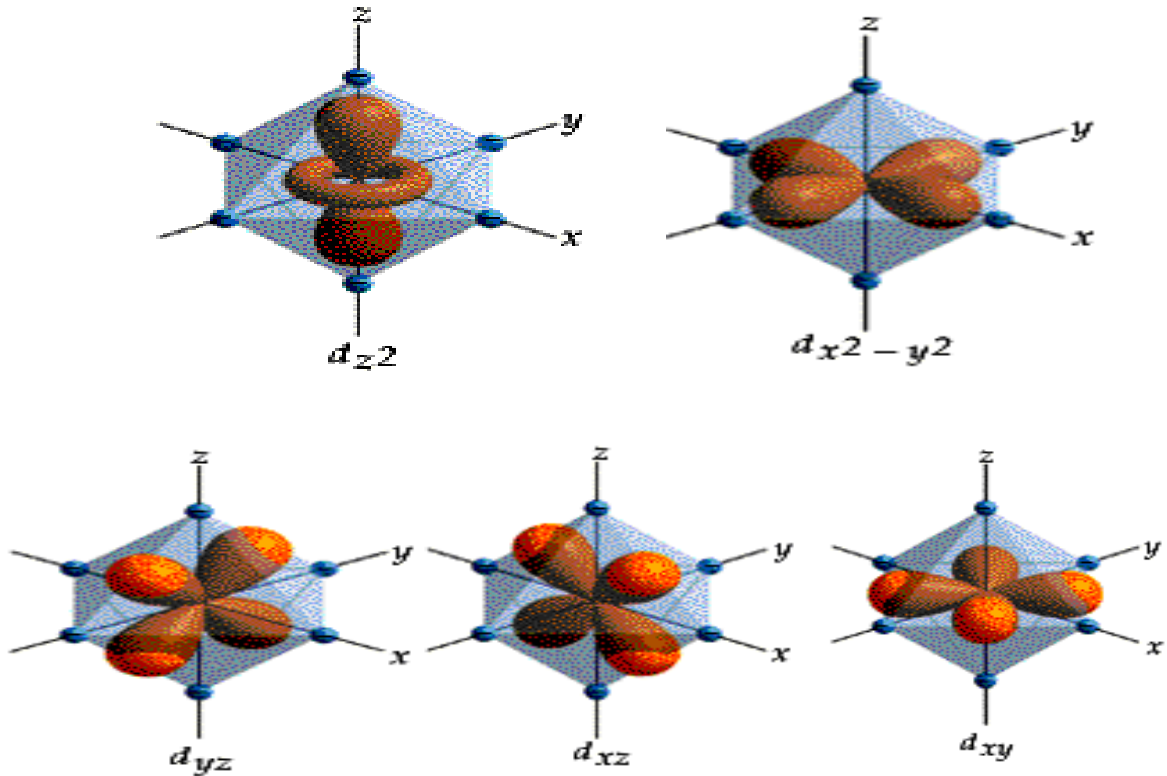
أولاً: تأثير المجال البلوري في معقدات ثمانية الأوجه: (عدد التاسع 6)

في المعقدات ثمانية الأوجه ، فإن الفلز سوف يكون في مركز ثماني الأوجه ، وسوف تكون الليكاندات الستة عند أركان هذا الشكل ، و لو وضع هذا الشكل في مكعب ، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليكاندات في أركان الأسطح الستة لهذا المكعب. [24]



الشكل 7.I : موقع الليكاندات في أركان الأسطح الستة للمكعب .

حيث توجه مدارات eg (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) في اتجاه المحاور (اتجاه الليكاندات مباشرة). في حين أن مدارات t_{2g} (d_{yz} , d_{xz} , d_{xy}) توجه بين المحاور x , y , z بزوايا 45°.



الشكل 8.I : مجموعة المدارات

eg (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ذات الطاقة العالية و eg (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ذات الطاقة المنخفضة

يتبع ذلك أن اقتراب الليكاندات الستة على طول المحاور x , y , z يرفع طاقة المدارات eg (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) والتي تتواجد على طول المحاور بصورة أكبر عن طاقة المدارات t_{2g} (d_{yz} , d_{xz} , d_{xy}) والتي تتواجد بين المحاور [25].
و هكذا فتحت تأثير مجال الليكاند في شكل ثماني الأوجه :

فإن المدار d سوف ينقسم إلى مجموعتين ذات طاقة مختلفة (غير أن مركز الثقل لهذه المدارات يبقى ثابتا خلال هذه المرحلة ، حيث أنه مركزا لجاذبية طاقات المدارات في المعقد و لحفظ الطاقة) :

أولا: مجموعة المدارات eg (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ذات الطاقة العالية ، و هما مداران وتكون مواجهة لليكاندات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+6Dq$ ، أو بمقدار $+0.6 \Delta_o$ فتكون المحصلة :

$$+0.6 \Delta_o \times 2 = +12 \Delta_o \dots\dots\dots(2.I)$$

وبالتالي فإن الالكترون الموجود في مدارات eg يقلل من ثبات المعقد و يسبب عدم استقرارية المعقد بمقدار $+0.6 \Delta_o$ عن دخوله في أحد المدارات d الخمس غير المنفصمة في المجال الكروي .

ثانيا: مجموعة المدارات t_{2g} (d_{yz} , d_{xz} , d_{xy}) ذات الطاقة المنخفضة . و هي ثلاث مدارات تقع بين الليكاندات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار $-4Dq$ ، أو بمقدار $-0.4 \Delta_o$ فتكون المحصلة :

$$-0.4 \Delta_o \times 3 = -12 \Delta_o \dots\dots\dots(3.I)$$

وبالتالي نجد أن الالكترتون الموجود في أحد مدارات t_{2g} يزيد من ثبات المعقد و استقرارته بمقدار $0.4 \Delta_o$ - عن دخوله في أحد المدارات d الخمس غير المنفصمة في المجال الكروي. مما سبق نستطيع حساب قيمة Δ_o أو $10Dq$:

$$-12 \Delta_o + 12 \Delta_o = \Delta_o \dots \dots \dots (4.I)$$

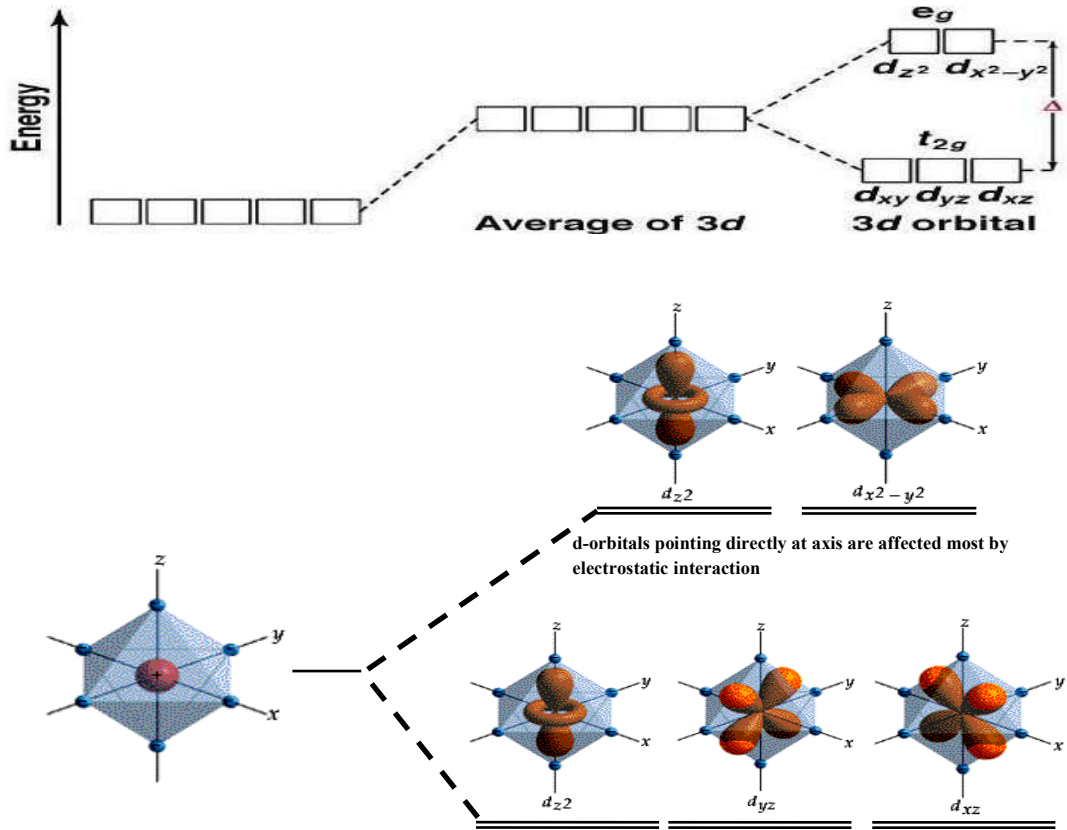
$$(+4Dq) + (+6Dq) = 10Dq \dots \dots \dots (5.I)$$

و يتضح أن مجموع طاقات أوربتالات d الخمسة يبقى ثابتا و يساوي Δ_o أو $10Dq$ و سوف يرمز للفرق في الطاقة بين مجموعتي المدار d بالرمز Δ_o أو $10Dq$ ، كما تسمى طاقة الانقسام هذه بطاقة استقرار المجال البلوري CFSE. فيكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة . وتعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4 \Delta_o n_{t_{2g}} + 0.6 \Delta_o n_{e_g} \dots \dots \dots (6.I)$$

حيث $n_{t_{2g}}$, n_{e_g} هي عدد الالكترونات التي تشغل المدارين t_{2g} , e_g على التوالي.

وطاقة استقرار المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d_0 ، d_{10} ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية . في حين أن كل التركيبات الأخرى يكون لها طاقة استقرار للمجال البلوري ، و التي تزيد الثبات التيرموديناميكي للمعقدات. و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثماني الأوجه: [26،27]



الشكل 9.I: مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثماني الأوجه

فهرس الفصل الأول

- 1- Titre de Docteur en physique Intitulée MAGNETISME ET STRUCTURE DANS LES SYSTEME SPINELLE $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$: FRUSTRATION ET COMPORTEMENT VERRE DE SPIN
- 2- R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales , National University of Mexico, (1993).
- 3- Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka and Yukinori Koyama & Ralf Riedel. Phys. Rev. Letter. vol. 83, N 24 (1999) .
- 4- A. Van der Ven & G. Ceder, J. Phys. Rev. B, vol. 59, N 2 (1999)
- 5- E. Soignar, M. Soayazula, H. K. Mao, J. Dong, O. F. Sankey & D.F. McMillan, J. Solid State Comm. 120, 237-242 (2001).
- 6- J. Dong, J. Deslippe, O. F. Sankey, E. Soignard & P. McMillan, Phys. Rev. B. 67, 094104 (2004)
- 7- M. C. WARREN, M. T. DOVE & S. A. T. REDFERN, Min. Magaz. vol. 64 311–317 (2000)
- 8- M. Wakaki, K. Wakamura & T. Arai–Ternary and Multinary compounds in the 21st Century–IPAP Books 1 (2001)
- 9- A.I. Turkin & V.A. Drebuschak, J. Crys. Grow. 265 165–167 (2004)
- 10- Z. Wang, R. T. Downs, V. Pischedda, R. Shetty, S. K. Saxena, C. S. Zha, Y. S. Zhao, D. Schifer & A. Waskowska, Phys. Rev. B 68, 094101 (2003)
- 11- P. Barahona & O. Pena, Phys. B, 384 74–77 (2006)
- 12- C. Torres, A. Gonzalez Arias, P. Hernandez-Gomez, C. de Francisco, O. Alejos, J.M. Munoz, M. Zazo, J.M. M. M. 316e809–e812 (2007)
- 13- B. Gillot and V. Nivoix, M. Res. Bull. vol. 34, 1735–1747 (1999)
- 14- L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger and G. Margaritondo & L. Forro, Phys. Rev. B. vol. 62 7940-7943 (2000)
- 15- R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, C. Sanjeeviraja, D. Prabhakaran, Solid State Comm 137 (2006) 516–512
- 16- G. Garg, S. Gupta, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland & A. K. Ganguli, J. of Alloys and Comp. 390 46–50 (2005)
- 17- G. Garg, S. Bobev & A.K. Ganguli, Solid State Ion. 146 195–198 (2002) 40
- 18- L. Lo Presti, D. Invernizzi, R. Soave & R. Destro, Chem. Phys. Lett. 416 28–32 (2005)
- 19- Z. Yang, S. Tan & Yuheng Zhang, Solid State Comm. 115, 679-682 (2000).
- 20- V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancourt, G.E. Delgado, J.M. M. M. 312, 294–297 (2007)
- 21- R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, –Materials Science and Technology–vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- 22- H. D. Megaw–Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company.. (1973)
- 23- C.A. Jouenne–Traité de ceramiques et Materiaux–Ed. Septima, Paris (1990)
- 24- D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design–2nd Ed. The University of Utah (1992).
- 25- W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- 26- G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris (1996)
- 27- S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)

الفصل الثاني

إنعراج الأشعة السينية

خلال هذا الفصل سوف نتطرق إلى الأشعة السينية تاريخها ماهيتها وآلية توليدها وكذا خصائصها ثم نعرض على إنعراج الأشعة السينية في الشبكة البلورية وقانون براغ في الحيود (الإنعراج) والطرق التجريبية في حيود الأشعة السينية في البلورات

II- الأشعة السينية

II-1 : مقدمة

احتفل العالم في عام 1995 م بالذكرى المئوية لاكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم الألماني رونتجن، وكان لهذا الاكتشاف أثر كبير على حياة الإنسان في مختلف النواحي الطبية والصناعية والعلمية. الأشعة السينية ray-X هي نطاق من الطيف الكهرومغناطيسي وتقع بين أشعة جاما العالية الطاقة ، والأشعة فوق البنفسجية الأقل في الطاقة وبالتالي فهي أشعة غير مرئية ، التي طاقة فوتوناتها أكبر من طاقة الأشعة المرئية بكثير مما يعني أن ترددها كبير وطولها الموجي قصير [1]. المواد ذات الكثافة، مثل العظام والمعادن، تظهر بلون أبيض في صور الأشعة السينية. ويظهر الهواء الموجود داخل الرئتين بلون أسود. وتبدو الدهون والعضلات كأطراف رمادية ، بالنسبة لبعض أنواع اختبارات الأشعة السينية، يتم إدخال وسط تبايني — مثل اليود أو الباريوم إلى الجسم لتوفير المزيد من التفاصيل في الصور.

II-2 : تاريخ الأشعة السينية

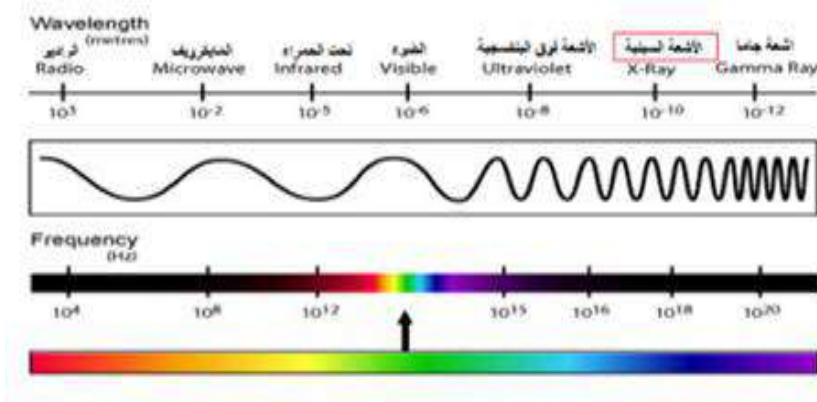
في الثامن من شهر تشرين الثاني (نوفمبر) 1895 كان رونتجن (Röntgen) أستاذ الفيزياء في جامعة فورزبرغ (Würzburg) يصل إلى وشيعة التحريض قطبين معدنيين موجودين في زجاجة أفرغ الهواء منها. وكان من الممكن أن تجري هذه التجربة في أي مختبر آخر لأن فيزيائي تلك الأيام كانوا شديدي الاهتمام بدراسة انتقال الكهرباء تحت توتر مرتفع وفي زجاجات سحب القسم الأكبر من هوائها. ففي عام 1785 استطاع مورغان (Morgan) الحصول على فراغ شبه تام بحيث أصبح انتقال الكهرباء في الوعاء الزجاجي شبه مستحيل: من الممكن أن يكون قد حصل يومها على أشعة سينية دون أن يدري ذلك . في 1895 استطاع بلوكر (Plucker) كما استطاع هيتورف (Hittorf) في 1869 البرهان على أن انتقال الكهرباء داخل زجاجة شبه مفرغة (أي في الغاز تحت ضغط منخفض جداً) يقتزن بظهور أشعة "مهبطية" يصدرها القطب السالب أو المهبط. هذه الأشعة تناسب بخط مستقيم. ولقد برهن وليم كروكس (Crookes) W. عام 1879 ، بعد تجارب دامت ست سنوات، أن هذه الأشعة تنحرف تحت تأثير حقل كهربائي أو حقل مغناطيسي مما يدل على أنها مؤلفة من جسيمات مشحونة كهربائياً، دعيت فيما بعد بالكهربيات . هذا ما كان عليه حال العلم عندما قام رونتجن بتجربته التاريخية التي كان يسعى من ورائها إلى دراسة هذه الأشعة المهبطية ومعرفة طبيعتها. ولما كان مهتماً بالفلورة التي تحدثها هذه "الأشعة" عند التقائها بالجدران الزجاجية للأنبوبة فقد غطى الأنبوبة بالورق الأسود . وفي الغرفة، غرفة المخبر، التي أصبحت مظلمة استطاعت عينا رونتجن، بشيء من الدهشة، رؤية لوحة معدنية معينة موجودة على مسافة غير بعيدة من أنبوبة كروكس وقد أصبحت شديدة اللمعان. وهذا ما أدى به للإستنتاج ، وعن حق ، بأن الأنبوبة تبعث إشعاعاً غير مرئي اخترق الأوراق السوداء وأحدث الفلورة في اللوحة المعدنية . وبعد ستة أسابيع من الدراسة المعمقة، أعلن الفيزيائي غير المعروف كثيراً حتى ذلك الوقت، رونتجن، خلال شهر كانون الأول (ديسمبر) من العام نفسه وفي الجمعية الفيزيائية والطبية في مدينة فورزبرغ (Würzburg) أنه اكتشف إشعاعاً جديداً يمتاز بقدرة على اختراق الأجسام ويتيح الحصول على صور من خلالها. وقد سماها بالأشعة السينية (rays x) نظراً لأن حرف x يعني عادة المجهول في المعادلات الجبرية، والأشعة مجهولة الطبيعة ولذا سماها أشعة إكس . وفي أقل من شهر أصبحت الأشعة السينية معروفة وعمد الكثيرون من العاملين في هذا الحقل إلى الحصول عليها لدراستها وتفسير ظاهرة توليدها[2]

ولكن اكتشاف رونتجن (Röntgen) لم يقابل دائماً بالاقناع التام بل تعرض لكثير من الانتقادات والاحتجاجات النابعة في أكثر الأحيان عن حسد أو عن موقف سياسي من الفيزيائي رونتجن. فالبعض قال بأن الإكتشاف، وإن كان قد حصل فعلاً، فهو ثمرة الصدفة ولا يمكن بأي حال الدفاع عنه. وهكذا فإن عالماً مشهوراً مثل لنارد (Lenard) لم يلبث بعد أن كان مقتنعاً تمام الاقتناع بالاكتشاف أن انقلب على رونتجن وبدأ بمهاجمته ومهاجمة اكتشافه للأشعة السينية بقسوة وحدة وذلك، كما هو

ثابت تاريخياً، بعد أن ألبه هتلر ودفعه إلى اتخاذ هذا الموقف . لم يكن هذا الاكتشاف أرفع وأجدى أعمال رونتغن العلمية فقط وإنما كان ثمرة قرنين من البحث العلمي قام خلالهما العديد من العلماء بالعديد من التجارب التي ساهمت في بناء القواعد الصحيحة لعلمنا الحاضر . ولقد تطورت في ميادين مختلفة، وبشكل مستقل، تقنيات ونظريات جديدة : تقنية الفراغ شبه التام، الكهرباء، الموجات الكهرومغناطيسية، الضوء، البصريات، الفلورة، التصوير وغيرها من الظواهر الفيزيائية والكيميائية. كل هذه الاكتشافات قادت وجعلت من الممكن اكتشاف الأشعة السينية بالطريقة التي وصفنا آنفا . وتجدر الملاحظة إلى أنه خلال الاجتماع التاريخي الذي عقدته الجمعية الفيزيائية والطبية في فورزبورغ والذي عرض خلاله رونتغن اكتشافه وأظهر الفلورة على اللوحة المعدنية التي بحوزته، نوه المكتشف بأن الأشعة السينية قادرة على اختراق الأجسام، كما فعلت باختراقها الورقة السوداء المحيطة بالأنبوبة قبل الوصول للوحة المعدنية. وهذا ما جعل العالم الطبيب فان كوليكير (Kölliker. V) يطلب تصوير يده بالأشعة الجديدة فكان له ما أراد أثناء عقد الاجتماع. وقد تم تظهير الصورة بسرعة واستطاع الحضور مشاهدة النتيجة المذهلة إذ ظهرت عظام اليد فقط. وهكذا تمت أول عملية تصوير بالأشعة السينية والاكتشاف ما يزال في يومه الأول. ول نستطيع تصور السرعة المذهلة التي سارت عليها الأمور فيما بعد وكيف تم تطور استعمال هذه العين الحارقة التي تستطيع اختراق جسم الإنسان وتصوير داخله . وهكذا أمام روعة النتيجة التي حصل عليها، وقف فان كوليكير، في القاعة وطالب، بكثير من الحماس، بأن تسمى هذه الأشعة بعد ذلك اليوم بأشعة رونتغن وهذا ما هو معتمد في بعض البلدان كألمانيا مثلاً. ولكن اسم أشعة إكس (الأشعة السينية) هو الإسم الأكثر استعمالاً وبشكل خاص في المؤلفات الفرنسية والأنگلوسكسونية

II-3: ماهية الأشعة السينية

تعتبر الأشعة السينية نوعاً من أنواع الأشعة الكهرومغناطيسية غير المرئية ذات الطبيعة المؤينة لذرات المواد الحية وغير الأشعة السينية نوعاً الحية، حيث أن لها نفس طبيعة الضوء المرئي ولكن مع طول موجي أقصر بكثير حيث يتراوح الطول الموجي لها بين 5.0 و 5.2 أنغستروم بينما الطول الموجي للضوء المرئي يقع بين 4000 و 8000 أنغستروم، مما يجعلها تمتلك مقدرة كبيرة على اختراق الأجسام . يبين الشكل (1) موقع الأشعة السينية ضمن مخطط طيف الأشعة الكهرومغناطيسية.



الشكل 1.2: موقع الأشعة السينية ضمن مخطط طيف الأشعة الكهرومغناطيسية

للضوء إذن طبيعة موجبة وموجته كهرومغناطيسية يمكن تمييزها بطول الموجة λ أو بدذبذبها. تجدر الملاحظة إلى أن طول

الموجة يساوي حاصل قسمة سرعة الضوء C بالذبذب: ν

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots \dots \dots (1 - II)$$

إن الجسم المضيء الذي يرسل ضوءاً ما ذا ذبذبة معينة يستطيع أن يمتص ضوءاً له نفس الذبذبة. وهذا ما دفع الفيزيائي بلانك (Planck) للقول بأن الطاقة المنبعثة مع الضوء أو الممتصة لا يمكن أن تتغير إلاّ بكميات متقطعة. وأصغر كمية طاقة أو حبيبة طاقة تساوي حاصل ضرب ذبذبة الموجة بثابت دائم ثابت بلانك ..

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \dots \dots \dots (2 - II)$$

حيث :

h : ثابت بلانك $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J.S-1}$	C : سرعة الضوء في الفراغ $C=2.9979 \times 10^8 \text{ m.s-1}$	λ : الطول الموجي بالمتري (m)	E : الطاقة بالجول (J)
--	---	--------------------------------------	-----------------------

وبإدخال القيمة العددية نحصل على علاقة بسيطة بين الطاقة والطول الموجي كالتالي [3] :

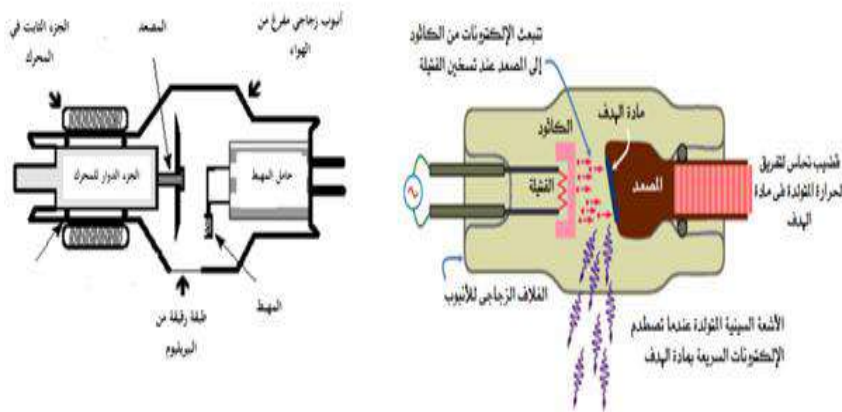
$$E(ev) = \frac{12398}{\lambda(A^{\circ})} \dots \dots \dots (3 - II)$$

حيث يتراوح الطول الموجي لأشعة السينية المستخدمة في مجال التركيب البلوري بين $0.5A^{\circ}$ و $2.5A^{\circ}$ [2]. وللأشعة السينية نفس طبيعة الضوء ، أي أنها موجة كهرومغناطيسية تختلف عن موجة الضوء المرئي بطول الموجة فقط، إذ أن ذبذبة أي أشعة سينية أعلى من ذبذبة الضوء المرئي، وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها أكبر من تلك التي يحملها أي ضوء مرئي. وتجدد الملاحظة إلى أن كل ما قيل حول ازدواجية طبيعة الضوء (موجة وجسيمية) يبقى صحيحاً في ميدان الأشعة السينية.

II-3-1: آلية توليد الأشعة السينية

يتكون جهاز توليد الأشعة السينية بشكل أساسي من أنبوب توليد الأشعة ، لوحة التحكم الأساسية ، مولد الجهد العالي ونظام التبريد .

أنايب الأشعة السينية المستخدمة هي عبارة عن أنبوب زجاجي محكم الإغلاق ومفرغ من الهواء ويوجد فيه فتحة مغلقة بطبقة رقيقة من البيريليوم تسمح بانبثاق الأشعة السينية (الشكل 2)



الشكل 2-2 : يبين الأجزاء الأساسية في مولد الأشعة السينية

يوجد داخل أنبوب الأشعة السينية ما يلي :

- المهبط:

يتم اختياره من مادة ذات درجة انصهار عالية حيث يطبق عليه تيار من مرتبة 3 حتى 8 أمبير وتوتر حوالي 20 فولط بحيث تصل درجة حرارة المهبط إلى مرحلة يمكن معها جعل الإلكترونات السطحية للمعدن أقل ارتباطا بذرتها .

- المصعد:

ويدعى مادة الهدف حيث ينبغي أن يكون ذو عدد ذري عالي، وعادة ما يستخدم التنغستن في التطبيقات الصناعية وفي مجال الراديولوجي ويستخدم الموليبيدوم أوالروديوم في أجهزة تشخيص الثدي (الماموغرام)

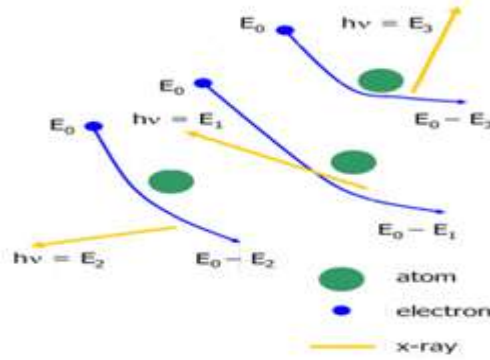
- أنابيب التبريد :

والتي تعمل على تبريد مادة المصعد باستخدام الماء النقي.

تتولد الأشعة السينية نتيجة تطبيق فرق جهد عالي بين المهبط والمصعد بحيث يتم توجيه وتسريع الإلكترونات الصادرة عن المهبط بعد تسخينه بحيث ترتطم بشدة بالمعدن الهدف وتدعى المساحة من مادة الهدف والتي ترتطم بها الإلكترونات المسرعة بالبقعة المحرقة 'Spot Focal.' يذكر هنا أن 99 % من طاقة الاصطدام ينتج عنها حرارة ينبغي التخلص منها من خلال نظام التبريد إما بالماء او الزيت، و 1 % هو المردود الذي ينتج عنه طيف الأشعة السينية والذي يتكون من مركبتين أساسيتين هما الأشعة السينية الانكباحية والأشعة السينية المميزة [4].

II-3-2: الأشعة الانكباحية

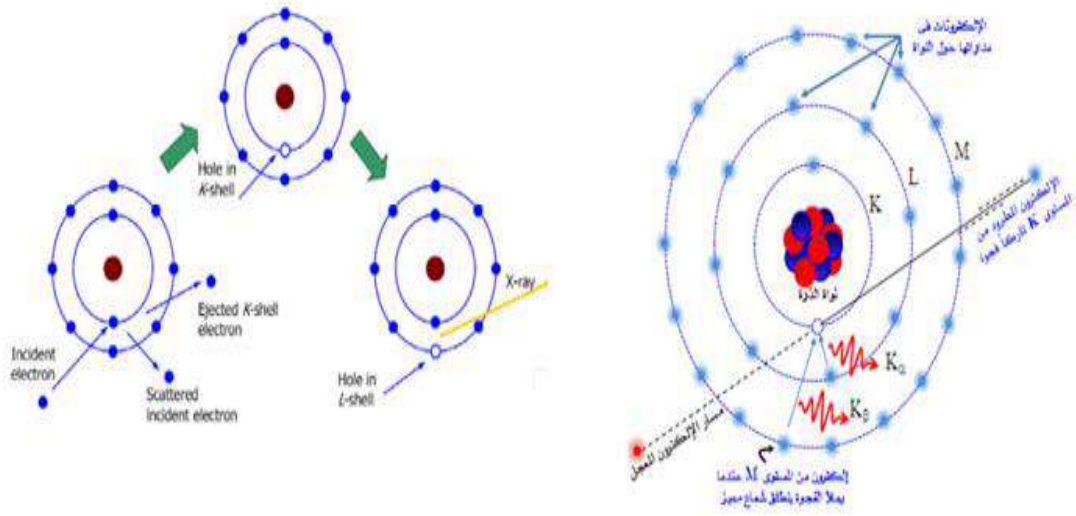
تنتج عن تفاعل كولون بين الإلكترونات المسرعة ونواة المادة الهدف، وخلال هذا التفاعل يتم كبح الإلكترونات نتيجة وجود الحقل الكهروستاتيكي للنواة فتفقد جزءا من طاقتها على شكل فوتونات تشكل في النهاية طيفا مستمرا ذو مجال طاقي يبدأ من الصفر حتى قيمة تعادل طاقة الإلكترونات المسرعة، يبين الشكل (3) توضيحا لعملية انبثاق الفوتون الانكباحي .



الشكل 2-3 : يبين كيف تتولد الأشعة السينية الانكباحية

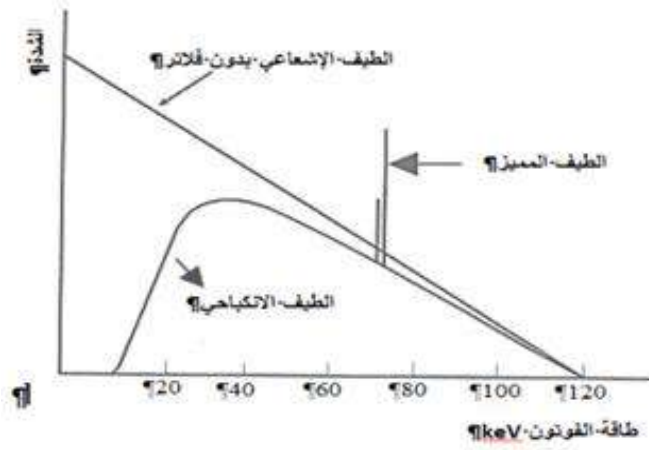
II-3-3: الأشعة السينية المميزة

تنتج من التفاعل بين الإلكترونات المسرعة والإلكترونات المدارية لذرات المادة الهدف حيث يقوم الإلكترون المسرع بتأيين الذرة ، وذلك بإعطاء أحد الإلكترونات الذرية الطاقة الكافية لمغادرة الذرة، يتشكل فراغ في الطبقة التي يتم نزع الإلكترون منها، وتقوم الإلكترونات من الطبقات الأعلى بملء هذا الفراغ مصدرة الخطوط الطيفية المميزة على شكل سلاسل تدعى K ، L ، M ، يبين الشكل (4) توضيحا لعملية انبثاق فوتون الأشعة المميزة أو إلكترون أوجر.



الشكل 2-4 : يبين كيف تتولد الأشعة السينية المميزة

نستنتج مما سبق أن طيف الأشعة السينية هو طيف مركب من أشعة أنكباحية وأشعة مميزة الشكل (5) . [6]



الشكل 2-5 : يبين الطيف الكامل للأشعة السينية

II-3-4: خصائص الأشعة السينية

أ- الخواص الفيزيائية :

- 1- تنتشر بخط مستقيم وبسرعة 300 ألف كم/ثا.
- 2- تتناسب شدة الأشعة عكساً مع مربع المسافة.
- 3- لا تحمل شحنة كهربائية وليس لها كتلة ولا تتأثر بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي.
- 4- الأشعة السينية المنتجة بفرق كمون منخفض تكون طويلة الموجة وبالتالي قليلة النفوذ وتسمى بالأشعة الرخوة. أما الأشعة القاسية فهي قصيرة الموجة وشديدة النفوذ وتنتج بفرق كمون عالي.

ب- الخواص الكيميائية

- 1- يمكن أن توهج بعض الأجسام.
 - 2- تؤثر في المركبات الكيميائية وتساعد في إرجاعها وخاصة زمرة هالوجين الفضة.
 - 3- يمكن أن تشرذم الغازات وتجعلها ناقلة للتيار الكهربائي.
- خواص الأشعة الحيوية وتأثيراتها: يشمل تأثير الأشعة على كل من جزيئات الجسم التركيبية، الخلايا بمختلف أنواعها، الأعضاء، وتكمن الخطورة الأكبر بأن تأثيرها لن يظهر قبل مضي وقت طويل بعد التعرض والذي يدعى بالفترة الخفية، وفيما يلي أهم التأثيرات الحيوية:
- نستنتج مما سبق بعض خصائص الأشعة السينية ولكن من أجل حصر أهم هذه الخصائص يمكننا ذكر تلك التي ساهمت في توضيح طبيعتها وفي تطور استعمالها في شتى الميادين وهي :

- 1- الأشعة السينية تنساب بخط مستقيم وبسرعة مساوية لسرعة الضوء :
- 2- لا تتأثر بوجود حقل مغناطيسي أو حقل كهربائي وهذا ما يدل على أنها لا تحمل أي شحنة كهربائية
- 3- يتغير طول موجة الأشعة السينية، بحسب طبيعة معدن المهبط، بين 3\AA - 10\AA وبين 103\AA [7].

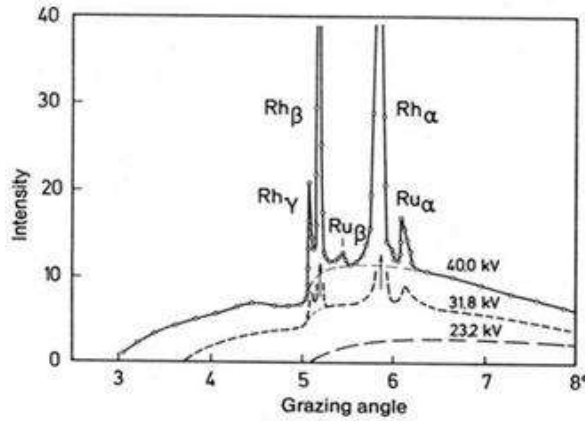
II-3-5: طيف الأشعة السينية والعوامل المؤثرة فيه

تعتبر عملية قياس طيف الأشعة السينية من الأمور المعقدة وتحتاج إلى تقنيات خاصة، لذا يمكن عملياً الاعتماد على طبقة نصف القيمة HVL مترافقة مع قيمة الجهد المطبق على أنبوب الأشعة السينية لتحديد نوعية الحزمة وذلك بالنسبة لمولدات الأشعة السينية التي لا يتجاوز الجهد المطبق فيها عن 300 كيلو فولط، وكما هو معروف فإن طبقة نصف القيمة من مادة معينة هي السماكة اللازمة من هذه المادة لتخفيض شدة الأشعة إلى نصف قيمتها.

يتأثر طيف وشدة الأشعة السينية بعدة عوامل هي :

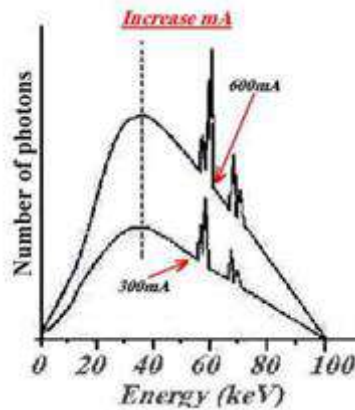
قيمة الجهد المطبق على الأنبوب:

بزيادة الجهد المطبق على الأنبوب تزداد قمة الطاقة للطيف وهذا يعني زيادة في كمية الأشعة المتولدة [8] وبالتالي يزداد التعرض الإشعاعي، ونبين هنا أن الخرج الإشعاعي يتناسب مع مربع قمة الكيلو فولت kVp والشكل (6) يبين ذلك .



الشكل 2-6 : طيف الأشعة السينية لأنود مصنوع من الراديوم المطعم بالروتينيوم

يعرض الشكل الشدة الإشعاعية كتابع لزاوية سطح الكاشف (angle grazing) والتي تتناسب مع طول الموجة وكذلك تزداد الخطوط المميزة وضوحا مع إزدياد فولطية الأشعة السينية .
قيمة التيار المطبق على أنبوب الأشعة السينية
إن العلاقة بين قيمة التيار المطبق على أنبوب الأشعة السينية وكمية الإشعاع الناتج هي علاقة طردية وذلك مع تثبيت باقي البارامترات الشكل (7).



الشكل 2-7 : العلاقة بين قيمة التيار المطبق على أنبوب الأشعة السينية وكمية الإشعاع الناتج

II-4 : الانعراج في الشبكة البلورية

II-4-1 مفهوم الانعراج

الانعراج هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها، زة الانعراج أبسط طريقة للتداخل هي طريقة محز 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 [9] و يعطي نقطة ظلمة في حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات كان لاكتشاف لآو ظاهرة حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات، الأثر المهم في حقلين هما :

1 . علوم الأشعة السينية

إذ ساهمت بالبرهان على الطبيعة الموجية للأشعة السينية

2 . علم البلوريات

إذ برهن حيود الأشعة السينية بواسطة البلوريات على وجود تناظر (تناسق) في البلور لم يكن بالإمكان إثباته قبل ذلك عام 1912 ويتم حيود الأشعة السينية عند انعكاسها على مسطحات شبكية تحتوي على عدد من الذرات المكونة للبلور. ويحصل الانعكاس، حسب نظرية براغ، تُعدّ ظاهرة الانعراج diffraction من الظواهر الطبيعية التي تحدث عند اصطدام موجة بعائق ما. وهي بالتعريف انحناء واضح للأمواج حول عوائق صغيرة أو انتشار الأمواج من خلال فتحات صغيرة. يحدث الانعراج مع كل الأمواج بما يشمل الأمواج الصوتية والأمواج الضوئية المرئية والأمواج الكهرطيسية مثل أشعة X- والأمواج الراديوية. وتحدث ظاهرة الانعراج أيضاً مع الجسيمات الأولية مثل الإلكترونات والنترونات حيث إن الجسيمات الأولية لديها خصائص موجية، كما يحدث أيضاً مع ذرات المادة حيث يُدرس طبقاً لميكانيك الكم. استخدمت تقنية الانعراج الإلكتروني وتقنية انعراج أشعة-X لدراسات البنى البلورية crystal structure، واستُخدمت تقنية الانعراج النتروني لتحديد مواقع ذرات الهيدروجين في البلورات الجزيئية. كذلك يُشار إلى فعالية تقنية الانعراج النتروني في حالة البلورات المغنطيسية magnetic crystals

II-4-2: قانون براغ (law s' Bragg)

في عام 1913 م وضع براغ الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية وقد افترض أن حزمة الأشعة الساقطة على البلورة تنعكس مثلما تنعكس الأشعة العادية عن مرآة مستوية (زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس) بالنسبة لمختلف المستويات الذرية في البلورة وان الربط بين زاوية السقوط وطول الموجة للضوء المستعمل والمسافة بين مستويات الانعكاس شرط أساسي للانعكاس الجيد (براغ). تسقط أشعة أكس بشكل حزمة متوازية على المستويات الذرية (تابع الأشكال بدقة من 1-8) حيث من المفترض أنها ستخترق الطبقات المختلفة للبلورة وتتبادل التأثير مع كافة المستويات الذرية حتى العميقة منها، ويفترض أيضاً أن المستويات الذرية تنعكس قسماً صغيراً من الأشعة والباقي ينفذ إلى المستويات الأخرى. وبما أن البلورة تتألف من عدة مستويات ذرية وان أي مستوي يمتلك ترتيب دوري للذرات فان هذه المستويات ستتفاعل مع الأشعة السينية وكأنها شبكات حيود مستوية ، وسوف يؤدي ذلك إلى حيودات من رتب مختلفة اعتباراً من المستوي الأول إلى الثاني إلى الثالث..... الخ. وسيؤدي دخول أشعة أكس إلى أعماق البلورة إلى ظهر كم هائل من الأشعة المنعكسة الناجمة عن آلاف المستويات الذرية (شبكات حيود) ولكن القسم الأكبر منها يضعف شدته نتيجة لعملية التداخل والقسم الآخر تزداد شدته وهذا الشرط يتحقق عندما يكون فرق المسير بين الأشعة الساقطة (الواردة) و المنعكسة يساوي إلى عدد صحيح من طول الموجة المستخدمة

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (4 - II)$$

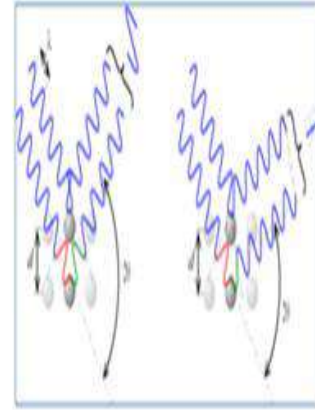
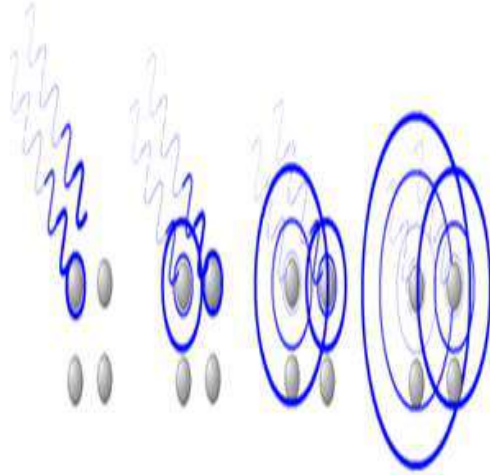
حيث :

λ : طول موجة الأشعة	d : المسافة بين طبقات الذرات	n : عدد صحيح	: الزاوية بين الشعاع الساقط ومستوى الطبقة البلورية θ
-----------------------------	--------------------------------	----------------	---

وينطبق هذا القانون على حيود النيوترونات و حيود الإلكترونات، وهذا يؤدي إلى قانون براغ الذي يصف شروط حدوث التداخل البناء لموجات منعكسة من طبقات بلورية (h,k,l) .

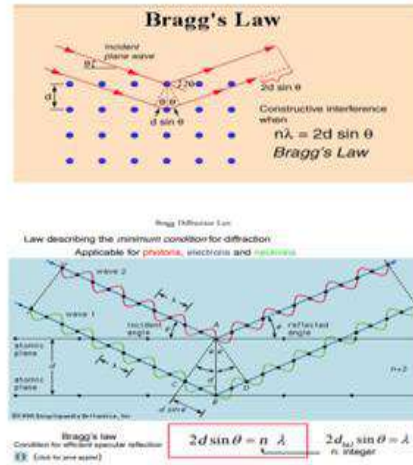
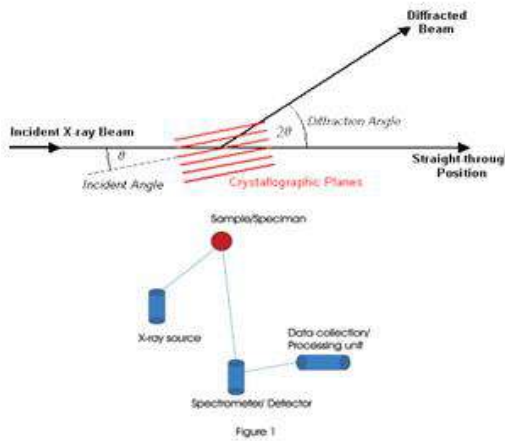
عندما يكون فرق المسير بين الأشعة الساقطة (الواردة) والمنعكسة يساوي إلى عدد صحيح من طول الموجة المستخدمة

$$\Delta = n\lambda \dots \dots \dots (5 - II)$$



الشكل 2-9: الحيود على مستويين ذريين

الشكل 2-8: تفاعل الأشعاع مع المادة



الشكل 11.2 : الحيود واختراق الأشعة للمستويات

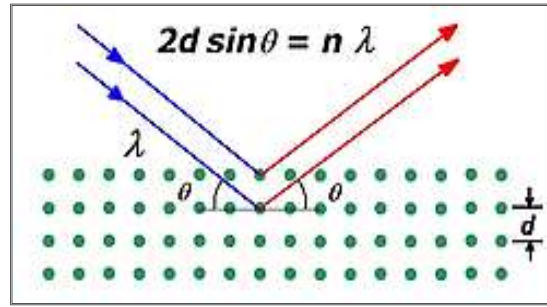
الشكل 10.2 : رسم تخطيطي وضع الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة

ومن الشكل التخطيطي (5) حيث يسقط شعاع عند النقطة A على البلورة، نجد رق المسير بين الشعاع المنعكس على المستوي الأول عند النقطة A وبين الجزء الباقي من الشعاع الأصلي المنعكس على المستوي السفلي عند النقطة B يساوي إلى :

$$(AB + BC) - (Ac) \dots \dots \dots (6 - II)$$

وإذا كان هذا الفرق يحقق العلاقة (7) فإننا نستطيع أن نكتب العلاقة التالية:

$$(AB + BC) - (Ac) = n\lambda \dots \dots \dots (7 - II)$$



الشكل 12.2 : رسم تخطيطي وضح الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة

$$AB = \frac{d}{\sin \theta} \quad BC = \frac{d}{\sin \theta} \quad AC = \frac{2d}{\tan \theta} \dots \dots \dots (8 - II)$$

وكذلك نجد أن :

$$A\hat{C} = AC \cos \theta = \frac{2d}{\tan \theta} \cos \theta \dots \dots \dots (9 - II)$$

نعوض في العلاقة (9) نجد :

$$\begin{aligned} n\lambda &= \frac{2d}{\sin \theta} - \frac{2d}{\tan \theta} \cos \theta = \frac{2d}{\sin \theta} (1 - \cos^2 \theta) \\ &= \frac{2d}{\sin \theta} \sin^2 \theta \dots \dots \dots (10 - II) \end{aligned}$$

ومنه نحصل على قانون براغ في الحيود :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta = ABC = 2BC = n\lambda \\ \sin \theta = \frac{BC}{d} \Rightarrow BC = d \sin \theta \\ \Delta = 2BC = 2d \sin \theta = n\lambda \end{array} \right\} \dots \dots \dots (11 - II)$$

و بشكل مختصر من الشكل (6) أيضا فرق المسار بين شعاعين احدهما يسقط على المستوي الأول والثاني على المستوي الثاني نجد:

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (12 - II)$$

حيث :

λ : طول موجة الأشعة	d : المسافة بين طبقات الذرات	n : عدد صحيح	: الزاوية بين الشعاع الساقط ومستوى الطبقة البلورية θ
-----------------------------	--------------------------------	----------------	---

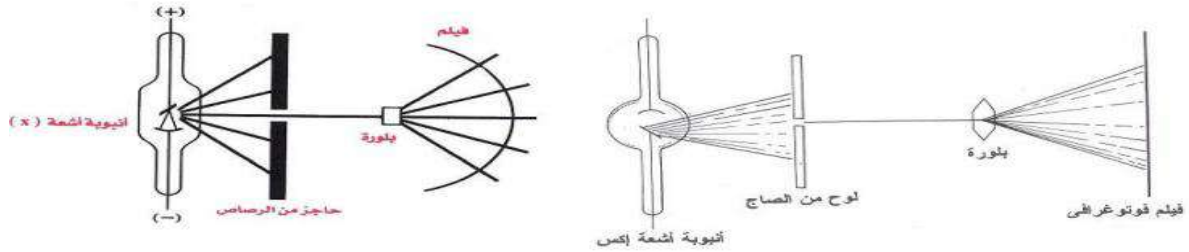
وهي نفس العلاقة (4) تعطينا مبدئيا المسافة بين المستويات الذرية، ويجب استعمال أكثر من طول موجي للحصول على تصور فضائي للبلورة

5-II : الطرق التجريبية لحيود الأشعة (الأمواج) على البلورات

هناك طرق عديدة لتسجيل شكل إنعراج الأشعة السينية والتي تعتمد على شكل التي توجد فيه العينة إذا كانت بلورة أحادية أو على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت الأشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة ، ولا يتحقق هـ< انعراج إلا إذا تحقق قانون براغ ومن بينها :

II-5-1 طريقة فون لاو

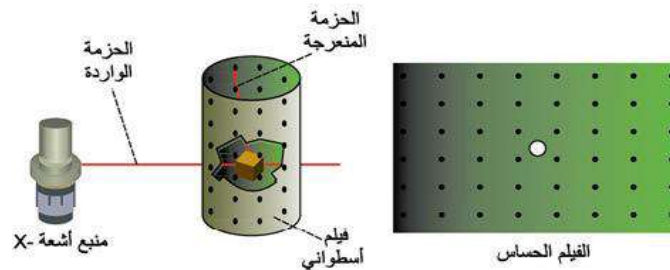
في هذه الطريقة، تسقط حزمة من الأشعة السينية البيضاء (متعددة الطول الموجي) على بلورة أحادية ثابتة، و تختار البلورة حينئذ الموجات ذات الطول الموجي λ التي تسقط بالزاوية θ التي تحقق تداخلا بناء للأشعة المنعرجة من المستويات الذرية ذات المسافة البينية d طبقا لقانون براغ [2].



الشكل 13.2 : شكل يوضح الترتيب التجريبي لأخذ صورة وفق طريقة لاو

II-5-2: طريقة تدوير البلورة (البلورة الدوارة)

في هذه الطريقة، تدور بلورة أحادية حول محورها داخل الفيلم اسطواني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X وحيدة اللون ذات الطول الموجي λ . إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير الزاوية بين المستويات [3] البلورية و حزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ تحقق قانون براغ في الانعراج على البلورات التي تعتبر مجالتها متعددة وهي في تطور دائما ومستمر.



الشكل 14.2 : رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة

II-6: مختلف طرق وبرامج معالجة انعراج الأشعة X:

توجد العديد من الطرق والبرامج التي تعالج معطيات حيود الأشعة X على المساحيق , نذكر من بينها:
مختلف طرق وبرامج معالجة انعراج الأشعة: توجد العديد من الطرق والبرامج التي تعالج معطيات حيود الأشعة على المساحيق , نذكر من بينها:

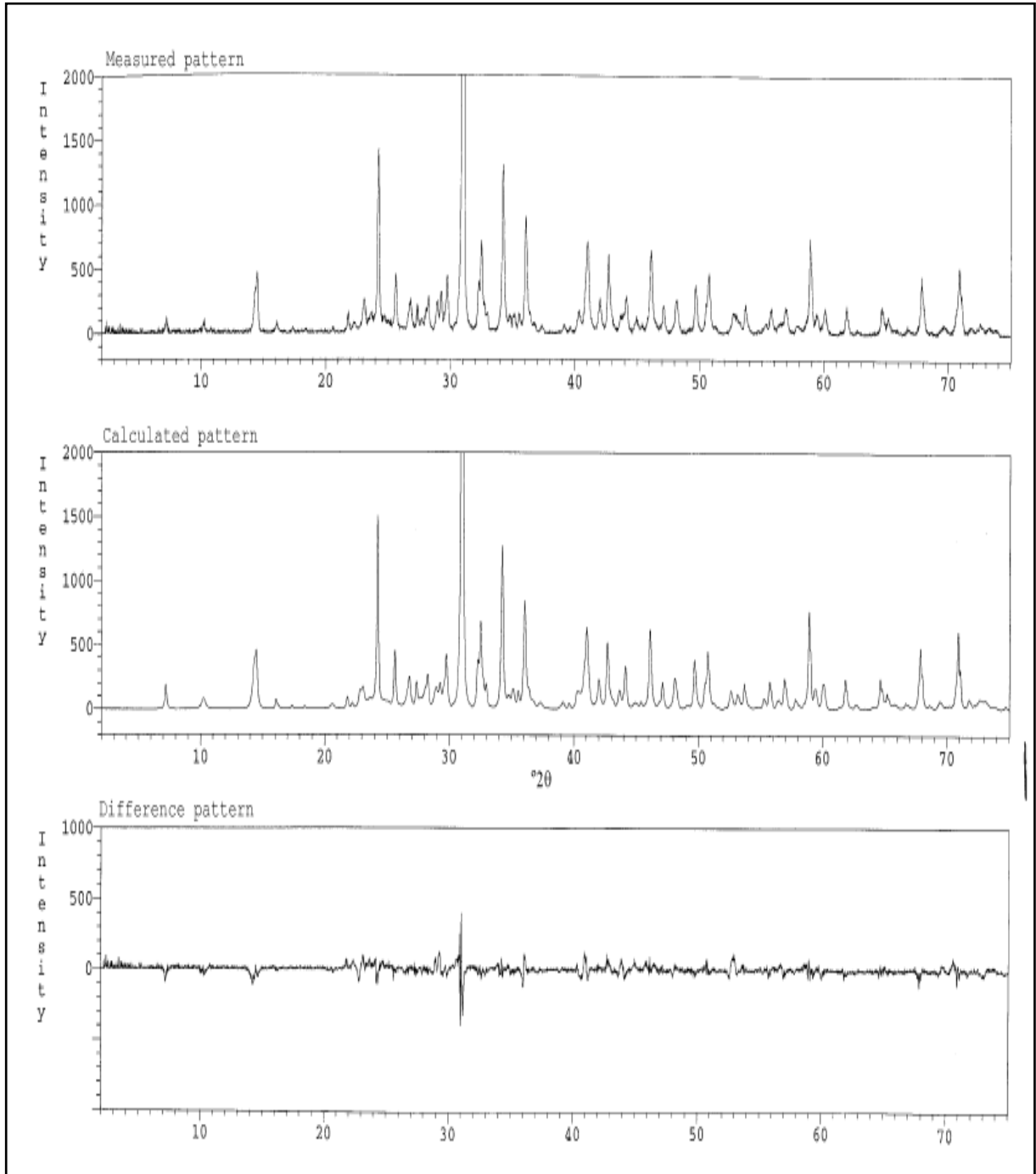
1- برنامج Match :

2- برنامج X'pert High Score

يعتبر واحدا من البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات حيود الأشعة السينية وذلك باستخدام قواعد بيانات تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية حيث يقوم بالمطابقة بين المعلومات المقدمة له من مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة وتلك التي عنده من قواعد البيانات , معطيا التركيب البلوري الأكثر تطابقا وكذا تركيزه لتحسين البنية البلورية

3- طريقة Rietveld

هي طريقة لتحليل انعراج الأشعة x وحيود النيوترونات على المسحوق, والتي تم تطويرها عام 1969م من طرف هوغو ريتفيلد, وهذه الطريقة تشمل المحاكاة على الانعراج , حيث يتم احتساب مخطط حيود الأشعة السينية على المسحوق من البيانات البينية حيث تتم مقارنة المخطط المحسوب وتركيبه على المخطط التجريبي ثم صقله الشكل (II-13) يجرى الصقل عن طريق التقليل من مجموع الاختلافات المرجحة بين الشدات الملاحظة والمحسوبة لكل خطوة في مخطط المسحوق



الشكل II-16: مقارنة المخطط المحسوب بالمخطط التجريبي باستخدام طريقة ريتفلد

يتطلب أسلوب ريتفلد معرفة الأطوار البلورية في الخليط , وذلك للتقليل من الفرق بين مخطط التجريبي والمخطط المحسوب

مراجع الفصل الثاني

- 1- L. Bragg ,The Crystalline State: A General Survey . G. Bell and Sons, 1955.
- 2- Ch. Kittel & J. Wiley ,Introduction to Solid State Physics 1976 .
- 3- Martin, A. George ,Caractérisation expérimentale des matériaux II (TM volume 3).
Analyse par rayons
- 4- X ,électrons et neutrons .Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.
- 5- J. Rousseau .Cristallographie géométrique et radiocristallographie par Dunod ,Paris,
2000
- 6- - أ.د.محمود نصر الدين, الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها, الهيئة العربية للطاقة الذرية, (8112) تونس
- 7- - بسام المعصراني وفخري كتوت, فيزياء الجسم الصلب (مطبوعات جامعة دمشق 1983).
- 8- - أ.د.يسري مصطفى, فيزياء الحالة الصلبة, الجزء الأول, منشورات دار الأكاديمية للطباعة و التأليف والترجمة و النشر, (2007) ليبيا
- 9- ع. نعيمة, م. سليمان, "علم البلورات والأشعة السينية", دار الفكر العربي, مصر, (2005).

الفصل الثالث تحليل النتائج ومناقشتها

في هذا الفصل سوف نتكلم على المركبات

ذات الصيغة $Cu_yCr_zZr_{(2-y)}Se_4$ حيث $1.00 \leq y \leq 1.30$ ومخططات الإنعراج الخاصة بها ثم طرق التحسين لهذه المخططات بواسطة ريتزلد ومناقشة النتائج المتحصل عليها

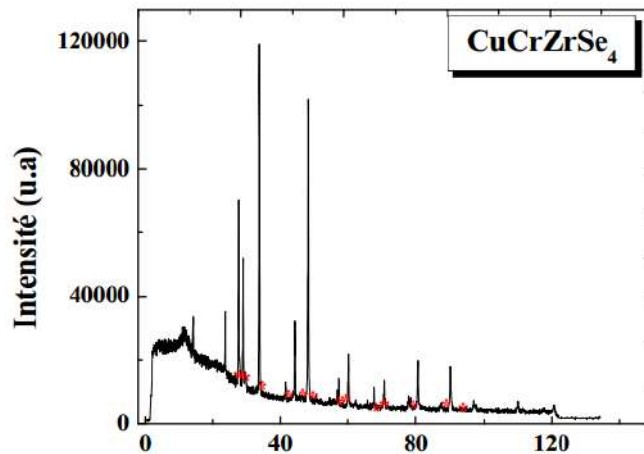
III-1 مقدمة

تمت دراسة المركبات غير العضوية ذات بنية السبينال AB_2X_4 لسنوات عديدة وذلك بسبب خصائصها الفيزيائية غير العادية [1، 2، 3، 4]. رأينا سابقا (الفصل الأول) أن التركيب البلوري السبينال ذات الصيغة العامة AB_2O_4 تحتوي على كاتيونات تحتل المواقع رباعي السطوح A وثمانى السطوح B . ووجد حوالي 300 مركب مع بنية السبينال معروف ب: $X = Se, S$ [5، 6، 7] ، في معظم هذه المركبات حيث $X = Se$ ، مركب $CuCr_2Se_4$ عبارة عن شبه موصل بهيكل مغناطيسي حلزوني ، ومعدني ، مع الانتقال من الطور المغنطيسي الحديدي المعدني إلى الطور المغنطيسي عند درجة حرارة $T_c = 420 K$ [8] . و في النظام $Cu_y Cr_y Zr_{2-y} Se_4$ لوحظ طور لسبينال بمجال تجانس يتراوح من $y = 1.00$ إلى $y = 1.30$ بالنسبة ل : $1.00 \leq y \leq 1.30$ ، تتوافق الصيغة مع فائض معدني فيما يتعلق بالمواقع A المتاحة [13]

III-2 : تحليل مخططات الانعراج الأشعة السينية

تخضع عينات المسحوق التي تم الحصول عليها لتحليل الأشعة السينية على جهاز انعراج الأشعة X D5000 ، بحيث يتم إجراء مخطط الانعراج في المجال 140-1000 بخطوة 0.02 درجة (2θ). عند درجة حرارة الغرفة بالنسبة للمركب من اجل $y = 1.00$

مخطط حيود الأشعة السينية الذي تم الحصول عليه موضح في الأشكال المقابلة (الشكلان 3.5 و 3.6). مخطط المسحوق مفهرس وفقاً لشبكة مكعبة باستخدام برنامج [22] DICVOL06 ، مما يكشف عن بنية متساوية المتوقع مع $MnSc_2S_4$ (الجدول 1.3) ثابت الشبكة $a = 10.647267 \text{ \AA}$ (انظر الجدول 2.3) ، هذه النتيجة تتفق مع تلك التي حصل عليها بالفعل Strick Von G ، وآخرون على بلورة واحدة [23،24] . الانقراضات المنهجية المرصودة ($h + k = 2n$) تسمح لنا بالاحتفاظ بالمجموعة الفضائية $Fd3m$ التي يتصل بها الإسبينيل [25]. ملحوظة على الرغم من أن حلول الفهرسة اعتبرت مرضية عندما كانت قيم عوامل الجودة أكبر من عشرين. لكن نظرة فاحصة يكشف فحص خطوط الانعراج للزاوية 290 و 500 عن الوجود المنتظم من الكتفين عند أقدام الأشعة المشار إليها ب* في الشكل 3.6 هذه الأخيرة مفهرسة تماماً وفقاً لخطوط مرحلة الشوائب $CuCrSe_2$ بتركيز منخفض 3% إلى 5%.



الشكل 1.3: أنماط حيود المسحوق للأشعة السينية ل $y = 1.00$

عند درجة حرارة الغرفة من 290 إلى 500 لم نجد أي شيء آخر ليكون مناسبًا، إن صقل ريتفيلد لأنماط حيود الأشعة السينية للمسحوق يكشف عن بنية الإسبينيل العادية AB_2Se_4 ، حيث Zr^{4+} و Cr^{3+} تحتل الأيونات المواقع B، بينما توجد الأيونات Cu^+ على المواقع A [13] لـ $CuCrZrSe_4$ ، تم تقييد شغل الموقع في الموقعين (مواقع رباعي ثماني الوجوه الوجوه من أجل الحفاظ على مجموع نفس الكاتيونات في الموقعين دائمًا بقيمة متكافئة في الدورة الأخيرة، عندما يصل عامل التناقض RWP إلى قيمته الدنيا، يمكننا أن نرى أنه أعلى، لأن بياناتنا جيدة جدًا على الأرجح بسبب:

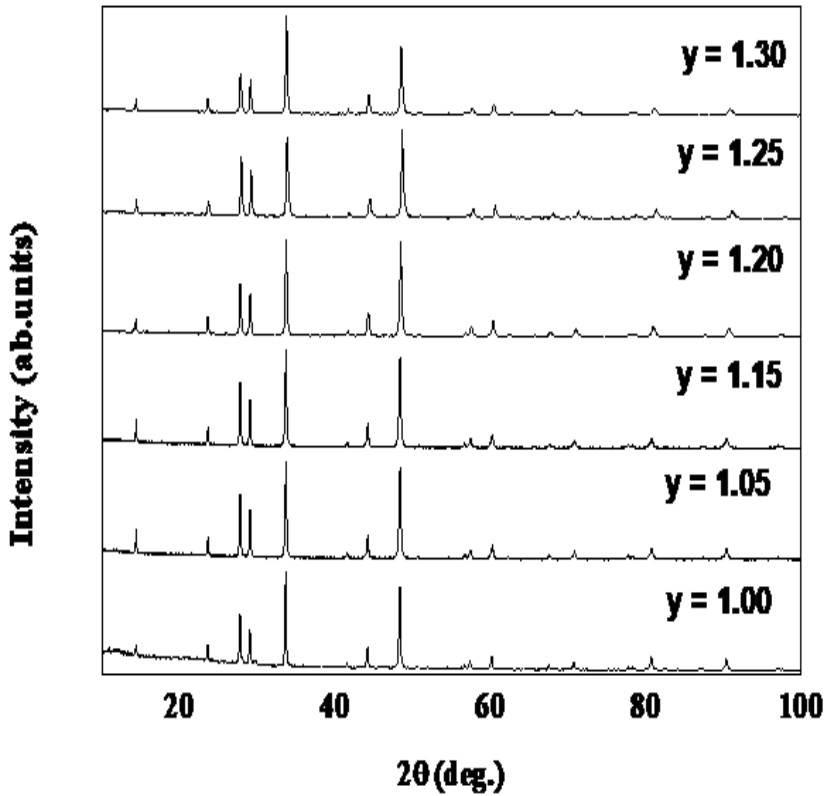
- انخفاض معدل العد
- انخفاض عمق اختراق الحزمة في الجزء الأكبر من المواد
- وبالتالي فإن عوامل الوثوقية أعلى يُظهر الملائمة الشخصية لـ $CuCrZrSe_4$ مواضع ذروة Bragg المحسوبة وأنماط XRD (الملاحظة والمحسوبة والفرق) الناتجة

3.III: تحديد البنية البلورية

يمكن استخدام طريقة ريتفيلد لتحديد البنية البلورية، تتمثل الخطوة الأولى في تحديد تناظر البلورة ثم المجموعة الفضائية. هناك برامج محددة تعمل عادةً عن طريق التجربة والخطأ: يمر البرنامج عبر مجموعات الفضاء المختلفة الممكنة ويحدد أي مجموعة فضائية هي الأفضل تطابقًا. يتم أيضًا تحديد معالم الشبكة. تسمى هذه الخطوة بالفهرسة، حيث يتم ربط كل ذرة في مخطط الحيود بمستوى بلوري لقرائن ميلر (hkl). ثم يتم استخدام طريقة ريتفيلد لتحديد موضع كل ذرة داخل الشبكة وذلك لمساعدة البرنامج على التقارب في نظام $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ، لوحظ طور السبينال بمجال تجانس يتراوح من $y = 1.00$ إلى $y = 1.30$. بالنسبة لـ $1.00 < y < 1.30$ ، تتوافق الصيغة مع فائض معدني فيما يتعلق بالمواقع A المتاحة [13]. تم العثور على جميع العينات المحضرة من $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ لتكون مستقرة تحت الهواء بعد التوليف. تم تحديد البنية البلورية وتحديد الثوابت الشبكية بواسطة حيود مسحوق الأشعة السينية (XRD) باستخدام إشعاع $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ في درجة حرارة الغرفة. تم جمع بيانات حيود مسحوق الأشعة السينية على مقياس حيود STOE STAD-IP في هندسة Bragg-Brentano. كان نطاق المسح (2θ)، مع حجم الخطوة تساوي 0.02 درجة. تم تحليل بيانات XRD بواسطة محاكاة Rietveld باستخدام برنامج FULLPROF الذي طوره RODRIGUEZ-CARVAL من الأشعة السينية [15]. تتم فهرسة قمم XRD بمساعدة البرنامج DICVOL06 [16].

III-4 : مناقشة النتائج

مخططات انعراج الأشعة السينية بالنسبة للمركبات $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ من اجل $y = 1.00, 1.05, 1.20, 1.25, 1.30$ موضحة في الشكل 3.1



الشكل 2.3: مخططات انعراج الأشعة السينية بالنسبة للمركبات $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ من اجل $y = 1.00, 1.05, 1.20, 1.25, 1.30$

يتضح تمامًا من هذه الأرقام ، أنه على الرغم من وجود تغير بسيط في شدة Bragg ، فإن موضع قمم Bragg لا يظهر أي تغيير واضح مع زيادة y ، هذا يعطي فكرة أولية أن استبدال Zr بالنحاس في هذه المواد متعددة البلورات لا ينتج عنه أي تغيير ملحوظ في أبعاد الخلية الأساسية بالنسبة لكل المركبات ، تتبلور المواد في النظام المكعب مع المجموعة الفضائية $Fd3m$ رقم 227 [17].
السينال المتكافئ $CuCrZrSe_4$ ($y=1$)
بالنسبة للمركب المتكافئ $CuCrZrSe_4$ ، فإن المعلمة التي تم الإبلاغ عنها بالفعل (Å) $a = 10.649$ (2) تمثل جيدًا للخطوط الأكثر كثافة [13].

ومع ذلك ، فإن الفحص الدقيق لنمط حيود الأشعة السينية للمسحوق لـ $CuCrZrSe_4$ في منطقة زاوية الانعراج يكشف عن الوجود المنتظم لخطوط إضافية مفهومة تمامًا على طول مرحلة الشوائب $CuCr_2Se_4$ بتركيز منخفض يبلغ 3% إلى 5% [13]. لم نجد أي شيء آخر ليكون مناسبًا، إن صقل ريتفيلد لأنماط حيود الأشعة السينية للمسحوق يكشف عن بنية الإسبينيل العادية AB_2Se_4 ، حيث Zr^{4+}

و Cr^{3+} تحتل الأيونات المواقع B ، بينما توجد الأيونات Cu^{+} على المواقع A [13] لـ $CuCrZrSe_4$ ، تم تقييد شغل الموقع في الموقعين (مواقع الاوكتاهدرا ورباعي السطوح) من أجل الحفاظ على مجموع نفس الكاتيونات في الموقعين دائماً بقيمة متكافئة في الدورة الأخيرة ، عندما يصل عامل التناقض RWP إلى قيمته الدنيا ، يمكننا أن نرى أنه أعلى ، لأن بياناتنا جيدة جداً على الأرجح بسبب :

- انخفاض معدل العد
- انخفاض عمق احتراق الحزمة في الجزء الأكبر من المواد

وبالتالي فإن عوامل الموثوقية أعلى يُظهر الملائمة الشخصية لـ $CuCrZrSe_4$ مواضع ذروة Bragg المحسوبة وأنماط XRD (الملاحظة والمحسوبة والفرق) الناتجة عن صقل Rietveld في الشكل (6.3)

يظهر اختلاف المنحنى اتفاق جيد بين الطيف المرصود والمحسوب. يوجد ملخص لبيانات علم البلورات وتنقيح هيكل العينات في الجدول (1) ، في بنية الإسبينيل ، من المثير للاهتمام تحديد توزيع الكاتيونات المعدنية المختلفة على المواقع البلورية المختلفة ، والتي يتم تقديمها لهم، توفر المشتقات $CuCrMSe_4$ و $CuCrMs_4$ ثلاثة احتمالات : $(M)Td$ ، $(Cu)Td [Cr, M]oh$ ، $[Cu, Cr]oh$ ، $(Cr)Td [M, Cr]oh$

و الأكثر احتمالاً هو بالتأكيد الأول ، لأن جميع العناصر المعدنية المعنية ؛ يتم وضع النحاس بشكل طوعي في موقع رباعي السطوح. هيكل $CuCrSnS_4$ ، $CuCrTiS_4$ هو للغاية من $CuCrZrSe_4$ ؛ وبالتالي فإن الكروم يشترك في مواقع الاوكتاهدرا مع معدن رباعي التكافؤ. في $CuCrZrSe_4$ ، يتم توزيع Cr 50% و Zr 50% بشكل عشوائي على مواقع B ثماني السطوح [13]. من الواضح أن هذا الترتيب أكثر احتمالاً بين Cr و Sn من Cr و Zr ، وهو أقرب بكثير في الجدول الدوري [10]. يجب أن يكون حجم الموقع متوافقاً مع خاصية مسافة M-S المميزة للمعدن المتأثر إلى هذا الموقع. علينا أن نتحقق من هذه الحقيقة بحساب مسافاتهما بين الذرية كما هو مبين في الجدول 2. ومع ذلك ، لم يتم إجراء تحسين Rietveld لضبط المسافات بين الذرية في نظام الاستبدال بـ $y \leq 1.00$. يمكننا أن نلاحظ أن المسافات تتأثر باستبدال القصدير بالزركونيوم والكبريت إلى السيلينيوم والكبريت بالتيتانيوم والمسافات $(Zr-Se, (Cr, Cu-Se) Td)$ أو $(Sn-S, (Cr, Cu-S) Td)$ ، أو $(Ti-S, (Cr, Cu-S) Td)$ أو في اتفاق جيد مع مواقع التتراهدرا والأوكتاهدرا على التوالي

الجدول 1.3: ملخص نتائج التحسين لتحديد البنية للمركب $\text{Cu}_y\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Common data:	
Crystalline System	Cubic
Space group	$\text{Fd } \bar{3}m$
Numbers atom per asymmetrical units Z=8	
\uparrow (Å)	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\text{CuK}_{\alpha 2}$
2θ range	10° à 100°
Temperature	300K
Counting	0.02°
Type of profiles function	Pseudo-Voigt
CuCrZrSe_4:	
Cell Parameter (Å)	a = 10.6448 (1)
Calculated volume	V = 1206.18 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.8402
Number of refined parameters	12
Numbers atom per asymmetrical unit	8
Final R _B	8.858%
Final R _{wp}	28.70%
$\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$:	
Cell Parameter	a = 10.6242 (3) (Å)
Calculated volume	V = 1199.23 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.831
Number of refined parameters	12
Numbers atom per unit asymmetrical	8
Final R _B	3.259%
Final R _{wp}	21.200%
$\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$:	
Cell Parameter	a = 10.6100 (0) (Å)
Calculated volume	V = 1194.39 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.8485
Number of refined parameters	12
Numbers atom per unit asymmetrical	8
Final R _B	4.573%
Final R _{wp}	20.400%
$\text{Cu}_{1.30}\text{Cr}_{1.30}\text{Zr}_{0.70}\text{Se}_4$:	
Cell Parameter	a = 10.5718 (9) (Å)
Calculated volume	V = 1181.57 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.8577
Number of refined parameters	12
Numbers atom per unit asymmetrical	8
Final R _B	7.622%
Final R _{wp}	23.100%
$\text{Cu}_{1.55}\text{Cr}_{1.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Se}_4$:	
Cell Parameter	a = 10.5916 (7) (Å)
Calculated volume	V = 1188.22 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.8390
Number of refined parameters	12
Numbers atom per unit asymmetrical	8
Final R _B	7.101%
Final R _{wp}	26.900%
$\text{Cu}_{1.80}\text{Cr}_{1.80}\text{Zr}_{0.20}\text{Se}_4$:	
Cell parameter	a = 10.6448 (1) (Å)
Calculated volume	V = 1206.18 (Å ³)
Density calculated (g/m ³)	0.8402
Number of refined parameters	12
Numbers atom per asymmetrical unit	8
Final R _B	8.084%
Final R _{wp}	24.100%

الجدول 2.3: مقارنة المسافات بين الذرية لـ CuCrTiS_4 و CuCrSnS_4 و CuCrZrSe_4

Compound	Interatomic Distances in Tetrahedral site (Å)	Interatomic Distances in Octahedral site (Å)
CuCrZrSe_4	$(\text{Cu-Se})_{\text{Td}}$	$(\text{Cr, Zr-Se})_{\text{Oh}}$
	2.37	2.63
CuCrSnS_4	$(\text{Cu-S})_{\text{Td}}$	$(\text{Cr, Sn-S})_{\text{Oh}}$
	2.14	2.58
CuCrTiS_4	$(\text{Cu-S})_{\text{Td}}$	$(\text{Cr, Ti-S})_{\text{Oh}}$
	2.29	2.41

ملف التعريف المناسب لجميع تركيبات $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($y = 1.05$ و 1.15 و 1.20 و 1.25 و 1.30) توضح مواضع ذروة براغ المحسوبة وأنماط XRD (الملاحظة والمحسوبة والفرق) الناتجة عن صقل Rietveld. تم العثور على جميع مواضع الذروة والشدة النسبية لخطوط الحيود في اتفاق جيد مع ملفات بيانات مسحوق الأشعة السينية - ASTM JCPDS - ICDD ، مما يؤكد تشكيل مرحلة السبينال لكل تكوين. التناظر البلوري ، العلامات الشبكية المكررة ، موثوقية Rietveld التقليدية - يتم عرض عوامل لجميع التراكيب في الجدول 1

القيم المكررة للإحداثيات الذرية ، ومعلمات الإشغال ودرجة الحرارة موضحة في الجدول 3. ومن المهم الإشارة إلى أن $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ يحتفظ بهيكل السبينال المكعب العادي مع زيادة في استبدال Cr حتى $y = 1.0$ ، مع مجموعة الفضاء $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

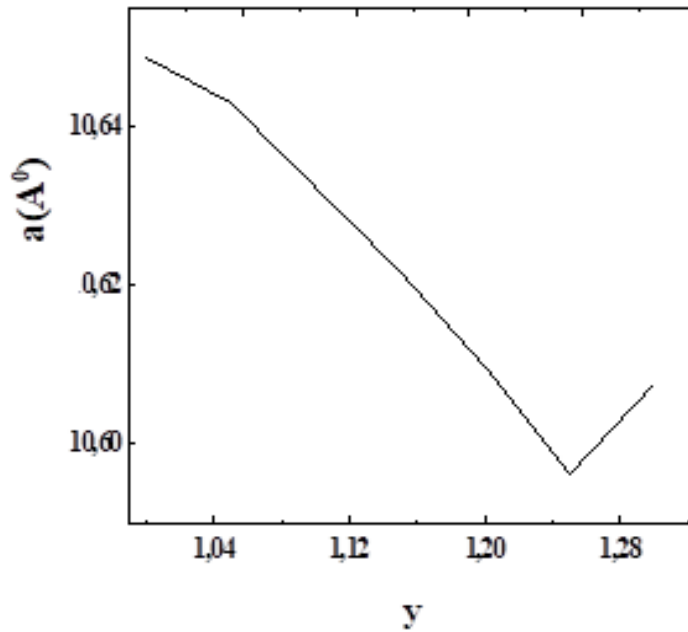
تشير صيغة نظام السبينال $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ إلى وجود فائض في النحاس فيما يتعلق بالتركيب المثالي السبينال. لم تكن هياكل $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ معروفة بالتفصيل حتى الآن. تتمثل إحدى المشكلات الرئيسية في الإجابة على السؤال: أين يتم وضع أيونات النحاس الزائدة في $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ؟ يتكون النظام الحالي من أربعة أنواع مختلفة من الكاتيونات ، والتي يتم توزيعها على مواقع التتراهدرا و الاوكتاهدرا. في عملية تنقيح البيانات ، تباينت وظائف الكاتيون بعناية شديدة.

في البداية تم إصلاح إشغال موقع Cr و Zr على الموقع B لأن نوباتهم المجانية لم تعط نتائج أفضل. بالنسبة للنحاس ، يتم تركيب نوعين مختلفين: أحدهما يحتوي على Cu فقط على مواقع A8 متكافئة مسموح بها والآخر متنوع على موقعين داخل مقياس العناصر المتكافئة. فائض النحاس الإضافي في مواقع f48 الخالية من العناصر المتكافئة وفقاً لما اقترحه Lotgering و van der Steen [20].

ويلاحظ أنه بالنسبة لجميع المركبات غير المتكافئة وخاصة بالنسبة ل $y = 1.20$ و 1.25 و 1.30 ، تظهر نتيجة مطابقة المظهر الجانبي لصقل Rietveld اتفانًا سيئًا نسبيًا بين الملفات الشخصية المرصودة والمحسوبة ، وقمة الشكل غريبة نوعًا ما ، مثل هو موضح في الأشكال 6-8. يبدو أن القيم العالية ل $R_{wp} = 23.1\%$ و $RB = 7.679\%$ ل $y = 1.30$ ، تعكس هذا الاتفان السيئ نسبيًا بين الملامح التجريبية والمحسوبة ، مما يشير إلى وجود شوائب لا يمكن للأسف تحديدها وأخذها في الاعتبار ، نظرًا لأنه من المتوقع أن يتم اكتشاف $CuCr_2Se_4$ كشوائب من خلال حيود الأشعة السينية في المعدن الضروري الإسبنييل $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$ ، يجب أن تكون هذه الشوائب مرتبطة بقياس التكافؤ المعدني. علاوة على ذلك ، فإن الحقيقة الرائعة هي النموذج الميكاني ، وهو غير مناسب للمركبات غير المتكافئة. ويترب على ذلك أن موقع النحاس الزائد في مصفوفة الإسبنييل ليس تافهًا ؛ ومع ذلك ، لم يكن من الممكن تحسين نمط حيود الأشعة السينية للمراحل مع زيادة النحاس ، مع الأخذ في الاعتبار المواضع الاسمية لمواقع التتراهدرا الحرة. بالنسبة ل $Cu_yCrZr_{2-y}Sn_4$ ، الطور المكعب موجود ، في نطاق محدود من التكوين ، ولا تظهر الحقول ذات المرحلتين إلا بعيدًا عن $CuCrMIVS_4$ التكوين المتكافئ. من المثير للاهتمام أن نلاحظ أن هناك تشابهاً بين التطور البارامتري ل $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$ ومرحلنا $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$ ، ل $y \geq 1$. من المشروع أن نتصور أنه بالنسبة ل $1 \leq y$ ، فإن ظاهرة امتداد المرحلة التكميية إلى ما بعد تم بالفعل ملاحظة $y = 1$ في سلسلة $[30] AgyInySn_{2-y}S_4$. تختلف قيمة معلمة خلية الوحدة a ، لنظام السبنيال $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$ الذي تم الحصول عليه بطريقة المربع الصغرى ، هنا يتم إعطاء قيم y هذه عن طريق القياس الكيميائي الأولي للمكونات المتفاعلة. كما هو مبين في الشكل 9 في درجة حرارة الغرفة ، حيث لا يخضع a لقانون فيجار. من الواضح أن ثابت الشبكة تتناقص مع تناقص الزركونيوم لجميع العينات ، ولكنها تزداد بعد ذلك لما $y = 1.25$ في $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$.

الجدول 3.3: المواضع الذرية ، والإشغال ، والمعلمات الحرارية لـ $Cu_yCrZr_{2-y}Se_4$ ، تم الحصول عليها من بيانات XRD لتحسين Rietveld

y	Atom	Wykoff sit	x	y	z	B _r (Å)	Occupancy
1	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	2.995	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	1.677	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	1.677	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.786	1.000
1.05	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	2.274	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	2.006	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	2.006	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.678	1.000
1.15	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	1.042	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	1.732	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	1.732	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.033	1.000
1.20	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	2.030	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	2.166	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	2.166	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.428	1.000
1.25	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	2.228	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	2.536	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	2.523	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.724	1.000
1.30	Cu	8a	0.125	0.125	0.125	3.377	0.250
	Cr	16d	0.500	0.500	0.500	2.335	0.250
	Zr	16d	0.500	0.500	0.500	2.335	0.250
	Se	32e	0.254	0.254	0.254	1.814	



الشكل 3.3: ثابت الشبكة a كدالة لتكوين y في درجة حرارة الغرفة

من المنحنى $a = f(y)$ نتحقق من المرحلة الحدية لـ $1.00 \leq y \leq 1.25$: $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_2-y\text{Se}_4$. أن ترتيب السبينال محفوظ في التركيبات المتكافئة $\text{Cu}[\text{Cr Zr}]\text{Se}_4$. سيشغل فائض النحاس المواقع المتاحة وفقاً لتوزيع التماثل قد يكون مختلفاً قليلاً بما في ذلك تغيير مجموعة الفضاء التي لم نكن لنكتشفها، نظراً للمساهمات الصغيرة التي تحفزها. يبدو أن خلية السبينال فقط هي التي تسمح بوصف هذا المركب. يقترح لذرة النحاس الإضافية المواقع الرباعية السطوح f_{48} من مجموعة $Fd3m$. في الواقع، في دراسة سابقة حول بنية السبينال الكروم النحاسية الزائدة، تبين أنه في حالة $[\text{Cu}_1 + y\text{Cr}_2\text{Se}_4]$ [21]، يكشف تحسين الهيكل عن احتلال متزامن لرباعي السطوح وكذلك زائف ثنائي السطوح مواقع بالنحاس الزائد ذ. يؤدي إدخال الفائض من المعدن في مصفوفة السبينال بالضرورة إلى مسافات قصيرة بين المعدن والمعادن. في ظل هذه الظروف، يكون ظهور الوصلات المعدنية المعدنية أمراً حتمياً، ويكون تكوين الكتل المعدنية ممكناً. يجب أن يكون إنشاء تفاعل المعدن المعدني مصحوباً بتقلص المسافة المقابلة وبالتالي معلمة الخلية، وهذا ما يحدث. يُظهر تطور المعلمة انقطاعاً لـ $y = 1$. ويمكن ملاحظة أن معلمات خلية الوحدة تتناقص مع انخفاض تركيز Cr ، وسيؤدي الاحتلال المتزامن لـ $A8$ و $C16$ إلى ظهور مسافات قصيرة [22] $M8a-M16c$. تم بالفعل ملاحظة هذه المسافات القصيرة في $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_2-y\text{S}_4$ و [22]. لم تسمح الحسابات البلورية السابقة التي تم إجراؤها من أنماط مسح الأشعة السينية بتحديد موضع المعدن الإضافي، لذلك يجري تحليل هيكلي مفصل للنظام $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_2-y\text{Se}_4$ باستخدام طريقة Rietveld عن طريق حيود النيوترونات.

مراجع الفصل الثالث

- 1- J. L. Dorman, M. Noguez, J. Phys. Condens. Matter.2 (1990) 1223-1237.
- 2- A. K.M. Zakaria, M. AAsgar, S.-GERiksson, F.UAhmed S. M. Yunus, H. Rundlöf, J. Magn. Magn. Mater. 265 (2003) 311–320.
- 3- J. Villain, Z. Phys.B. Condens Matter. 33(1979) 31–42. [4] N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum, and C. M. Srivastava, J. Phys. Rev. 181(1969) 969-981.
- 4- J. K. Srivastava, G. Jéhanno, J. P. Sanchez, J. Phys. Lett. A,121 (1987) 322-324
- 5- I. Mirebeau, M. Hennion, J. Magn. Magn. Matter. 199 (1995) 140-144.
- 6- P. Colombet, Doctorat thesis. Nantes University (1982).
- 7- YU.D.Tretyakov, I. V. GordeevYa.A.Kesler, J. Solid State Chem. 20 (1976) 345-358.
- 8- Von G. Strick, [G. Eulenberger](#), [H. Hahn](#), J. Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. B, 357 (1968) 338-344.
- 9- K.Belakroum, Doctorat thesis. Constantine University (2009).
- 10- J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Mestnik- Filho, R. Itri, J. Depeyrot, J. Magn. Magn. Mater. 289
- 11- M. A. Ahmed, [G. Abd-Ellatif](#), [M. Rashad](#), J. Magn. Magn. Mater. 232 (2001)194–204
- 12- K. belakroum, Z. Oouli, A. Leblanc-Soreau, M. Hemmida, Hans-Albrecht Krug von Nidda, J.Magn. Magn. Mater 334 (2013).130–135
- 13- H. St. C. O'Neill, W. A. Dollase, J. Phys. Chem. Minerals 20 (1994) 541-555.
- 14- H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65
- 15- D. Louer, [A. Boultif](#), Z. Kristallogr. Suppl. 29 (2006) 225-230
- 16- T. Hahn, [P. Paufler](#), International Tables for Crystallography volume A Space, Group Symmetry. Boston: Ed. D.Reidel Publishing Company Holland, Bonston: U.S.A. (1983).
- 17- I.S. Ahmed Farag, M. A. Ahmed, S. M. Hammad, A. M. Moustafa. Cryst. Res. Technol. 36 (2001) 85–92.
- 18- D. Ko. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B Gonzalez, T. O .Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, Coutts, J. Solid State Chem. 163 (2002) 259- 266.
- 19- F. K. Lotgering, G.H.A.M. van der Steen, J. Solid state Comm. 9 (1971) 1741—1744
- 20- P. Colombet, M. Danot, J. Solid state Comm. 45 (1983) 311-315.
- 21- M. Danot, P.Colombet, M.Tremblet, J-L. Soubeyroux, J. Mat. Res. Bull. 20 (1985) 463-468.
- 22- M.M. Thackeray, W.I.F. David, J.B. Goodenough, J. Mat. Res. Bull. 17(1982) 785-793

الخلاصة العامة

ملخص

تمت دراسة سلسلة من التركيب الكيميائي $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ من أجل $(1.00 \leq y \leq 1.15)$ بواسطة حيود الأشعة السينية ، يحتوي النظام على بنية الإسبينيل ، لكن الصيغة تشير إلى زيادة النحاس مقارنة بالإسبينيل المثالي. في هذا النظام المدروس ، يتم استبدال أيونات Zr في مواقع الاوكتاهدرا للأيونات مغناطيسي Cr^{3+} وبالتالي ، تحتل أيونات Cu^+ المواقع الرباعية السطوح للشبكة الفرعية المكعبة المكونة من أيونات السيلينيوم. من خلال تطبيق النمط الملائم الكامل لطريقة Rietveld باستخدام برنامج FullProf ، تم تحديد الإحداثيات الدقيقة للذرات ، وأبعاد الخلية الأولية ، ومعدل الشغل ، وعامل درجة الحرارة النظرية ، ومعلمة المظهر الجانبي والمسافات بين الذرية لمركبات الإسبينيل $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ لـ 1.00 من أجل $y \leq 1.15$. لقد ثبت أن معلمة الشبكة تتناقص مع زيادة الاستبدال. وبالمثل ، تمت مناقشة تباين توزيع الكاتيونات على أساس المواقع المفضلة والكاتيونات المستبدلة. لا تسمح لنا حساباتنا المستندة إلى بيانات حيود الأشعة السينية بتحديد موقع المعدن الزائد بدقة في حالة المركبات غير المتكافئة ($y = 1.05$ و 1.15).
الكلمات المفتاحية (الذاتة) :

نظام الإسبينيل $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ ، حيود مسحوق الأشعة السينية ، صقل ريتفيلد

Résumé

Une série de composition chimique $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.15$) a été étudiée par la diffraction des rayons X. Le système possède la structure spinelle, mais la formule indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. Dans ce système étudié, les ions Zr sont substitués dans les sites octaédriques des ions magnétiques Cr^{3+} , ainsi, les ions Cu^+ occupent les sites tétraédriques du sous réseau cubique formé par les ions de sélénium .

En appliquant le full pattern fitting de la méthode de Rietveld par l'utilisation du programme FullProf, les coordonnées exactes des atomes, les dimensions de la maille élémentaire, le taux d'occupation, le facteur de température isotopique, le paramètre de profile de forme ainsi que les distances interatomiques ont été déterminés pour les composés spinelles $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ de 1,00 ont été déterminés pour $y \leq 1.15$.

Il a été établi que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation du substituant. De même la variation de la distribution des cations a été discutée sur la base des sites préférentielles et des cations substitués. Nos calculs effectués à partir des données de la diffraction des RX ne nous permettent pas de déterminer avec exactitude l'emplacement du métal en excès dans le cas des composés non-stœchiométriques ($y = 1.05$ et 1.15).

Mots clés :

$Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ système spinelle, Diffraction des RX sur poudre, affinement de Rietveld

Abstract

A series of chemical structure $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ was studied for ($1.00 \leq y \leq 1.15$) by X-ray diffraction, the system has a spinel structure, but the formula indicates an excess of Cu compared to an ideal spinel. In this studied system, Zr ions are replaced at the octahedral sites of the magnetic Cr^{3+} ions, thus, Cu^+ ions occupy the tetrahedral sites of the cubic sublattice composed of selenium ions .

By applying the full fit pattern of the Rietveld method using FullProf software, the exact coordinates of atoms, primary cell dimensions, occupancy rate, isotopic temperature factor, profile parameter and interatomic distances of $Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ spinel compounds of 1.00 were determined for $y \leq 1.15$.

It has been shown that the network parameter decreases with increasing substitution. Similarly, the variability of the distribution of cations based on preferred sites and cations substituted is discussed. Our calculations based on X-ray diffraction data do not allow us to accurately locate the excess metal in the case of non-stoichiometric compounds ($y = 1.05$ and 1.15).

key words :

$Cu_yCr_yZr(2-y)Se_4$ spinel system, X-ray powder diffraction, Rietveld refinement