

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية العلوم
قسم الفيزياء
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): سعيدان شهيرة

تحت عنوان

تحضير المركب LiTaO_3 ودراسة تأثير MgO على

خواصه الفيزيائية والعزلية.

تمت المناقشة يوم: 01 / 06 / 2017 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر ب	مزا هي فاطمة الزهراء
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر أ	حرايز مناد
مناقشا	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر ب	علاي جمال

السنة الجامعية: 2016/2017

إهداء

أهدي هذا العمل إلى الذي قدم الدفع القوي والدعم الوافر إلى من هون لي صعب ويسره
إليك يا أحب الناس في قلبي أي لخضر.

إلى الشمعة التي أضأت طريقي إلى من يعجز اللسان عن تقدير عطائها وتعجز الأقلام
عن وصف حبها إليك يا أعز الناس أُمي الحبيبة خضرة.

إلى رمز المحبة والوثام والتعاون أخي العزيز فاتح، إلى أخواتي نورة
، فاطمة الزهراء، أشواق و سلسبيل.

إلى صديقة الغالية وتوأمة الروح عبد السلام مروة، عبد الكبير فاطمة ، محامدية وردة
، بن قسمية سماح ، بوراس إيمان ، خشعي سمية ، قرين فاطمة، خميس لبنى، خميس
فضيلة، سلوى نعيجي، زميت نور الهدى و لكحال سميرة.

حواسي إيمان ، شردون عفراء وهدى ، بن حليلة زوليخة ، بعوش فلة و إخلاص و
بعوش زكية.

إلى كل الزملاء حراي وليد، عمامرة إسماعيل، بن حليلة عبد النور و خريفي جلال.

شكر و تقدير

أشكر الله عز وجل الذي أعاننا على إتمام هذا العمل المتواضع.
كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ حرايز مناد أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم على اقتراحه وإشرافه على هذا البحث، وكذا مساهمته في انجازه وكذلك إلى الأستاذة مزاهي فاطمة الزهراء أستاذة بقسم الفيزياء كلية العلوم ، كما أشكرها على تفضلها برئاسة لجنة المناقشة. أتوجه بشكري أيضا إلى الأستاذ علالي جمال أستاذ في كلية العلوم وتكنولوجيا على موافقته المشاركة كعضو في لجنة المناقشة.

أشكر في الأخير زميلتي رغدي أمينة وكل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة.

الفهرس

01	مقدمة عامة
		الفصل الأول : دراسة نظرية على المركبات المشتقة من $LiMO_3$
		1.1.I دراسة مُقَارِنَة للاستيكيومترية والخصائص الفيروكهربائية للأطوار المشتقة من (M =Ta , Nb)
03	$LiMO_3$
03	1.1.I. مقدمة
04	2.1.I. التركيب البلوري
05	3.1.I. تحليل المركبات للاستيكيومترية
10	4.1.I. التحليل بواسطة الأشعة السينية للبلورات
11	2.I. الخصائص الفيزيائية للمركبات
11	1.2.I. الخصائص الفيزيائية والضوئية للمركب $LiTaO_3$
12	2.2.I. الخصائص الفيزيائية والضوئية للمركب $LiNbO_3$
12	3.I. طرق تحضير المركب $LiTaO_3$
12	1.3.I. تحضير $LiTaO_3$ بطريقة المحاليل الغروية Sol-gel
13	2.3.I. تحضير $LiTaO_3$ بطريقة خلط Ta_2O_5 و Li_2CO_3
13	4.I. الخواص البنيوية و الفيروكهربائية للمركب $LiTaO_3$
13	1.4.I. الخواص البنيوية
13	2.4.I. منشأ الفيروكهربائية في $LiTaO_3$
15	5.I. مخططات الاتزان
15	1.5.I. مخطط الاتزان الثنائي: $Ta_2O_5 \cdot Li_2O$
15	2.5.I. مخطط الاتزان الثنائي $MgO-Ta_2O_5$
16	3.5.I. مخطط الاتزان الثنائي $MgO-Li_2O$
17	6.I. الخصائص العزلية
17	1.6.I. المتانة العزلية
18	2.6.I. ثابت العزل الكهربائي
18	3.6.I. زاوية فقدان العزل الكهربائي

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

20	1.II. المواد الأولية المستعملة
20	1.1.II. أكسيد التنتاليوم Ta ₂ O ₅
20	2.1.II. كربونات الليثيوم Li ₂ CO ₃
20	3.1.II. أكسيد المغنيزيوم MgO
21	2.II. صناعة العينات
21	3.II. معالجة العينات
21	4.II. قياس الكتلة الحجمية
22	5.II. قياس ثابت العزل الكهربائي
22	6.II. أهم الأجهزة المستعملة.....

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و مناقشتها

25	1.III. النتائج التجريبية و مناقشتها.....
25	1.1.III. تحضير LiTaO ₃
25	2.1.III. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية
27	3.1.III. إنشاء مخطط التوازن الثلاثي لهذه المركبات
	4.1.III. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية للأطوار المتشكلة انطلاقاً من المخطط
28 Li ₂ O-Ta ₂ O ₅ -(MgO) ₂
29	1.4.1.III. معادلة الخط D، Li _(1-x) TaMg _{x/2} O ₃
29	2.4.1.III. معادلة الخط C، Li _(1-x) Ta _(1-x/5) Mg _x O ₃
29	3.4.1.III. معادلة الخط B، Li _(1-x) Ta _(1-x/3) Mg _{4x/3} O ₃
33	5.1.III. قياس الكتلة الحجمية للعينات
34	1.5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة لأطوار معادلة الخط D، Li _(1-x) TaMg _{x/2} O ₃
36	2.5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة لأطوار معادلة الخط C، Li _(1-x) Ta _(1x/5) Mg _x O ₃ ..
37	3.5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة لأطوار معادلة الخط B، Li _(1-x) Ta _(1-x/3) Mg _{4x/3} O ₃ ..
39	4.5.1.III. تغير ثوابت الشبكة البلورية بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم
41	1.6.III. قياس ثابت العزل الكهربائي
45	الخلاصة العامة
46	المراجع

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر المواد الكهروضوئية ذات أهمية كبيرة في مجال الصناعات التكنولوجية المتقدمة ، فهي تمتاز بخصائص بيروكهربائية (كهروناارية- pyroélectricités) ، و كهروإجهادية (piézo-électriques) و فيرو كهربائية (ferroélectriques). إنَّ الخصائص السابقة هي التي أهلتها لاحتلال هذه المكانة الهامة في الصناعة الحديثة.و يعتبر كل من تنبتالات الليثيوم (LiTaO3) و نيوبات الليثيوم (LiNbO3) إحدى أهم المواد الكهروضوئية ،التي لها أهمية كبيرة في التكنولوجيا المعاصرة : موجه للأموح الضوئية ، مضخم الاهتزازات، مرشحات للمضخمات الأمواح القصيرة SAW....إلخ. إن الجزء الأعظم لهذه التطبيقات ناتج عن الخصائص الفيزيائية الحساسة لطبيعة وكمية الشوائب الداخلة في التركيبة البلورية ، وكذا مدى ستيكيومترية المركبات المشتقة من LiMO₃. إن أهم ظاهرة تخص هاته البلورات هي الظاهرة الكهروإجهادية، وهي ظاهرة تخص أنواع البلورات العازلة، فتطبيق جهد ميكانيكي على البلورة باتجاهات بلورية معينة يؤدي إلى استقطاب البلورة بدون وجود حقل، وبالتالي تكوُّن حقل كهربائي داخلها، ولبعد واحد يمكن وصف هذه بالعلاقة

$$P = d \cdot \sigma$$

حيث أن:

P: الاستقطابية و d: المعامل الكهروإجهادي و: σ الإجهاد

فلو وقعت البلورة تحت تأثير حقل خارجي تستقطب فتتغير أبعادها أي يحدث فيها تشوه ميكانيكي (e=d.E) حالة بُعد واحد. وبالتالي تكون هناك زيادة قليلة في الطول لكن لها تطبيقات مهمة جدا، لذلك نستنتج إمكانية إحداث تذبذب ميكانيكي في سطح البلورة بوضعها في حقل متناوب وهي فكرة توليد الموجات فوق الصوتية في الوسط الحاوي على البلورة. توجد لبعض البلورات الكهروإجهادية استقطابية ذاتية بدون مؤثر خارجي ميكانيكي أو كهربائي وفي كل مجال درجات حرارة وجود البلورة، فيحدث لها بوجود مؤثر خارجي تغير في قيمة الاستقطابية الذاتية، كما يتولد فيها تشوه عند وضعها في حقل خارجي وتسمى هذه الفئة بالبلورات البيروكهربائية (كهر وناارية- pyroélectricités)، وبالتالي فكل البلورات البيروكهربائية هي كهروإجهادية و اتجاه الاستقطاب الذاتي هو نفسه لكل البلورة وهو ثابت لا يتغير حتى بوجودها في حقل خارجي فهو متعلق بتناظر البلورة، وهو منطبق على المحور الأحادي القطبي للبلورة (أحادي لأنه لا يتكرر بفعل عناصر التناظر، وقطبي لأن نهايته على سطح البلورة لا ينطبقان على بعضهما عند إجراء عملية تناظر فئة البلورة)، وهذه الظاهرة لا تحدث إلا في البلورات التي ليس لها مركز تناظر ومن الأمثلة على ذلك مركبات البيروفسكايت LiTaO₃ و LiNbO₃ و BaTiO₃ و NbTiO₃ و PbTiO₃.....الخ. كما تحدث ظاهرة أخرى في مركبات البيروفسكايت، وهي الظاهرة السينو كهر بائية

وبلوراتها تدعى بالبلورات السينوكهربائية، وهي فئة تابعة للمواد العازلة الكهرونازية ولكنها تتميز عنها بوجود مناطق كهربائية مستقطبة ذاتيا ، بسبب التفاعل المتبادل، و استقطابية المناطق المختلفة للبلورة الواحدة غير متوازنة، أما لكل البلورة فتساوي المحصلة، وهي بهذه الصفة تشبه الخاصية الفيرومغناطيسية لهذا يطلق عليها أحيانا بالمواد الفيروكهربائية (ferroélectriques). تحدث الخواص السينوكهربائية في درجات حرارة أقل من درجة حرارة معينة تعتمد على البلورة تسمى T_c درجة حرارة كيري. تختفي الخواص السينوكهربائية (اختفاء الاستقطاب الذاتي) للبلورة السينوكهربائية في درجات الحرارة $T > T_c$ وتبدأ البلورة بالحصول على الخصائص السينوكهربائية تحت $T < T_c$ ، وعند الانتقال بين هاتين المنطقتين يحصل تغير في طور المادة.

$T > T_c$: عدم وجود استقطاب ذاتي ← طور لاقطبي أو الباراكهربائي

$T < T_c$: وجود استقطاب ذاتي ومناطق مستقطبة ← طور قطبي ← فيروكهربائي

عند انتقال البلورة من الطور اللاقطبي إلى القطبي ينقص تناظرها من تناظر البلورة اللاقطبية إلى القطبي، وهو أحد فئات التناظر للبلورة الكهرونازية وهذا التغير يكون ناشئ عن مايلي:

• انزياح ايونات البلورة بالنسبة لبعضها البعض مما يؤدي إلى تغير شكل الخلية الأولية ويسمى بالنوع الإنزياحي.

• تنظيم توجه ثنائيات القطب الكهربائية (الموجودة في البلورة) أو إعادة توزيع وتنظيم البروتونات مما يغير التركيب البلوري نحو التناظر القطبي ويسمى بالنوع التنظيمي.

يندرج بحثنا في محاولة جادة لتحسين الخصائص الكهربائية والضوئية والعزلية لتنتاللات الليثيوم ($LiTaO_3$) المطعمة بأكسيد المغنيزيوم، المحضرة تجريبيا انطلاقا من مواد مخبرية بواسطة تفاعلات الحالة الصلبة، وصناعة عينات مخبرية من هذا الأخير بأقل طاقة ممكنة، مع محاولة تحسين خصائصها الضوئية والعزلية. و في الفصل الأول حاولنا الإحاطة بأهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الكهروضوئية وكيفية اشتقاق المحاليل الصلبة انطلاقا من التركيبة الستوكيومترية التالية $LiMO_3$ ، ($M=Ta, Nb$)، كما تطرقنا إلى تعريف المواد الأولية المستعملة و خصائصها الفيزيائية والكيميائية، كما تناولنا الرسوم البيانية لاتزان الأطوار للمركبات التالية : Li_2O ، Ta_2O_5 و MgO . كما تطرقنا أيضا في الفصل الثاني إلى الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة و كذا المواد الأولية المستعملة خلال هذا البحث. أما في الفصل الثالث فقد خصصناه لعرض النتائج المحصل عليها، حيث عرضنا فيه تحضير تنتاللات الليثيوم ($LiTaO_3$) المطعمة بأكسيد المغنيزيوم وذلك بإنشاء مخططات توازن ثلاثية الأطوار ثم رسم خطوط ذات معادلات يتغير فيها مقدار (Mg)، كما استطعنا تحديد كمية (Mg) الداخلة في الشبكة والتي مقدارها لا يغير من البنية البلورية للمركب الأم ، وكذا دراسة تأثير أكسيد المغنيزيوم كمادة مضافة و أهميته في تغير الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة البلورية، كما قمنا أيضا بدراسة الخواص العزلية للمواد المحضرة، وكذا تأثير أكسيد المغنيزيوم على التحول الفيروكهربائي.

الفصل الأول

دراسة نظرية على المركبات

المشتقة من LiMO_3

1.I دراسة مقارنة للاستيكيومترية والخصائص الفيروكهربائية للأطوار المشتقة من (M = Nb, Ta) LiMO_3

1.1.I. مقدمة

يمثل كل من LiNbO_3 و LiTaO_3 أهمية كبيرة في التكنولوجيا المعاصرة، حيث يستعمل كموجهات للأموح الضوئية و مضخمات للاهتزازات وكذلك مرشحات للمضخمات الأموح القصيرة SAW، الشبكيات البيروكهربائية (rétones pyroélectriques)....الخ [1-9].

إن الجزء الأعظم لهذه التطبيقات ناتج عن الخصائص الفيزيائية الحساسة لطبيعة وكمية الشوائب الداخلة في الشبكة البلورية - هذا من جهة - ومن جهة أخرى لمدى ستيكيومترية المركبات LiMO_3 [2, 3]، على سبيل المثال : الظاهرة المعروفة * بالتلف الضوئي * والتي ترجع إلى وجود بعض أنواع الشوائب مثل Fe^{+2} ، Cu^{+2} ، والتي تبقى مع المواد الأولية عند تكوين البلورات الأحادية [2]، يجب تجنب هذه الخسارة الضوئية إذا كان المركب مخصص لاستعماله كمضخم للاهتزازات في المجال الطيفي spectral bleu-vert، غير أن مقاومة التلف الضوئي تتزايد مع إدماج نسبة مولية (جزء) من MgO (عتبة قريبة من 0.045) في المصهور عند سحب البلورة الأحادية، بالإضافة إلى ذلك فإن LiNbO_3 المطعمة ب Ti ذات منفعة كبيرة في صناعة موجهات الأموح الضوئية.

كل هذه النتائج أثبتت أن الكاتيونات (الموجبة) المدمجة إراديا أو عفويا في البلورة الأحادية تستطيع ان تلعب دور إيجابي في بعض المجالات وسليبي في مجالات أخرى، يرتبط دورها (الكاتيونات الموجبة) بوجود بعض أنواع العيوب داخل الشبكة الستيكيومترية:

- بإضافة كاتيونات (إضافة شاردة موجبة).
- نقص ايوني (نقص شاردة سالبة) يمثل هذا نموذج مثالي.

سنتبع هدفين في هذا العمل:

الأول يهتم بدراسة خصائص كل أنواع المركبات اللاستيكيومترية الممكن ظهورها في الأطوار المشتقة و الخاصة ب LiMO_3 عندما تدرج مختلف الكاتيونات (الشوارد الموجبة) الثنائية و الثلاثية و الرباعية و السداسية التكافؤ.

الثاني يتعلق بتأثير التوزيع الكاتيوني (الشاردي الموجب) على تطورات الخصائص الحديد و كهربائية للأطوار المعزولة مسبقا.

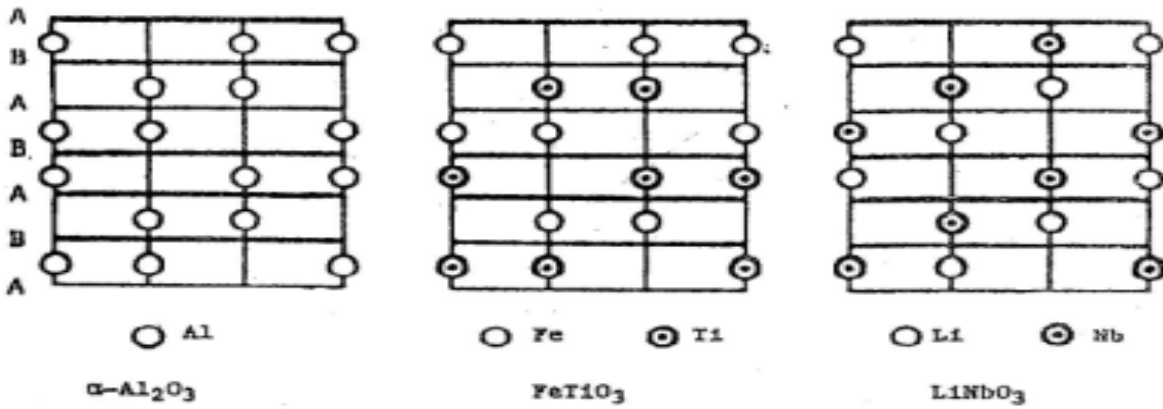
ان المخططات الثلاثية تسمح بتمثيل أفضل لتتبع تطور مختلف المتغيرات المراد دراستها (المركبات الستيكيومترية، Tc.....). فحسب التركيب فإن الشوارد المختارة لدعم هذه الدراسة هي Sn^{+4} و Mo^{+6} و W^{+6} و Fe^{+2} و Cu^{+2} و Ti^{+4} و Zr والمخططات الثلاثية المرافقة هي :

. $(M''=\text{Mo},\text{W})$ و $(M' = \text{Ti},\text{Zr},\text{Sn})$ مع أن: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-M''\text{O}_3$ و $\text{Li}_2\text{O}-M_2\text{O}_5-M'\text{O}_2$

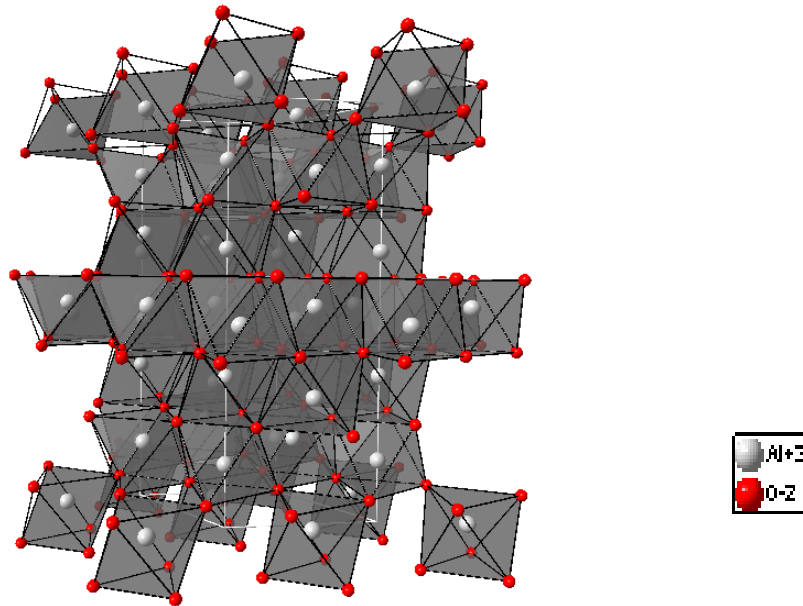
2.1.I. التركيب البلوري

تتميز الشبكة البلورية بشكل سداسي متراس للأوكسجين مما يسمح بظهور مواقع ثمانية والتي تشغل فيها الشوارد Li^{+1}, M^{+5} ثلثي (2/3) من الفراغات بطريقة منتظمة، و الثلث (1/3) الباقي يسمح باستقبال كاتيونات ذات حجم صغير .

إن بنية الـ LiMO_3 تشبه بنية $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ وكذلك بنية FeTiO_3 و أن طبيعة و ترتيب الكاتيونات هي التي تسمح بالتمييز بين الأنواع الثلاثة كما يظهره الشكل (1.I) و الشكل (2.I) بالنسبة لـ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



الشكل (1.I): البنية البلورية للمركبات LiNbO_3 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و FeTiO_3 ، إسقاط على المستوي الموازي لـ (001) .



الشكل (2.I): البنية البلورية لمركب Al_2O_3 ذو البنية السداسية بروفسكايت.

3.1.I. تحليل المركبات اللاستيكيومترية

إذا أخذنا بعين الاعتبار وجود اثنان من الكاتيونات وموقع ثنائي فارغ لثلاثة ذرات أوكسجين، فإن صيغة كل المحاليل الصلبة المتجانسة للنموذج LiMO_3 تستطيع أن تتكثف حسب الصيغة اللاستيكيومترية التالية: $\square \text{A}_2 \text{O}_3$

A : تمثل مجموعة الايونات المحتواة في المواقع الكاتيونية.

\square : وتمثل فجوة كاتيونية.

الشبكة الأيونية لـ LiMO_3 والتي تعتبر أنها صلبة لا تستطيع قبول أكثر من 30 من اجل 2 كاتيون، اللاستيكيومترية الأيونية لا يمكن ظهورها في هذا الطور إلا بنقص الأوكسجين O^{2-} إذن فالصيغة هي $\square \text{A}_2 \text{O}_{3+\varepsilon}$ ، و في هذا النوع البنيوي لا يمكن أن نحصل إلا على ستة إمكانيات لللاستيكيومترية و يمكن تصنيفها في نوعين :

1- الشبكة الأيونية لا تتغير :

• نفس الستيكيومترية لـ LiMO_3 ($\square \text{A}_2 \text{O}_3$).

• زيادة كاتيونية : $\square_{(1-x)} \text{A}_{(2+x)} \text{O}_3$.

• نقص كاتيونية : $\square_{(1+x)} \text{A}_{(2-x)} \text{O}_3$.

2- الشبكة الأيونية تتغير بنقص أيوني :

• نقص أيوني فقط $\square \text{A}_2 \text{O}_{(3-y)} \Delta y$

• نقص أيوني مع زيادة كاتيونية : $\square_{(1-x)} \text{A}_{(2+x)} \text{O}_{(3-y)} \Delta y$

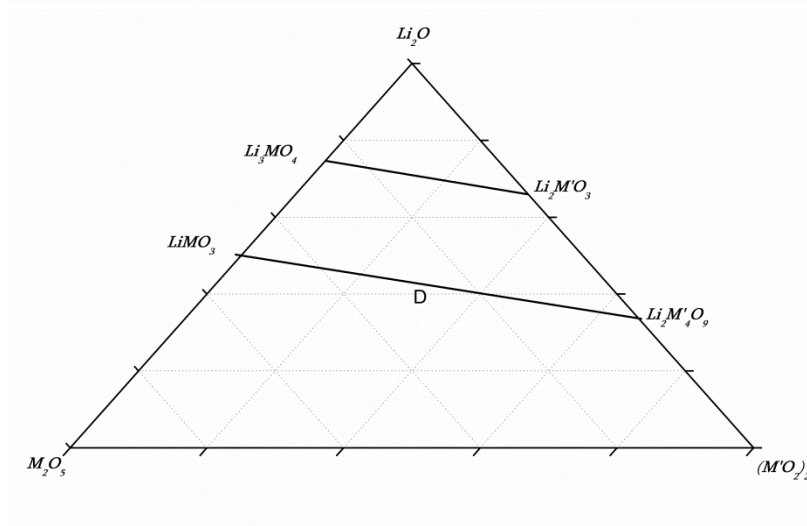
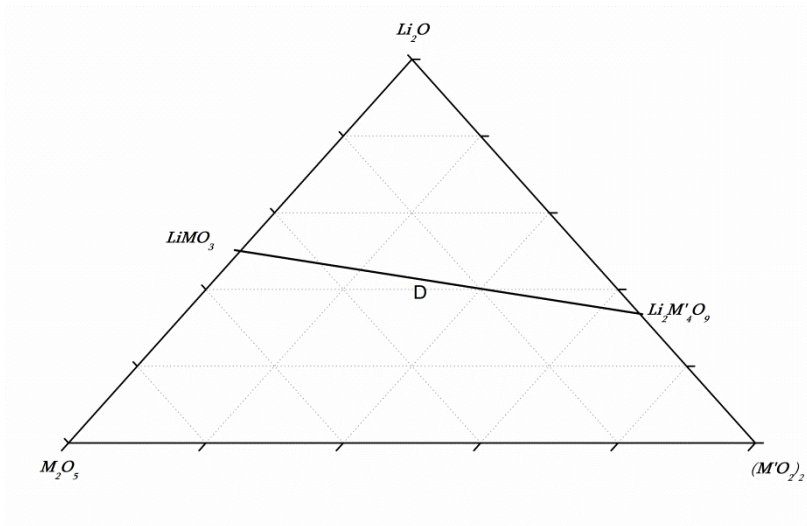
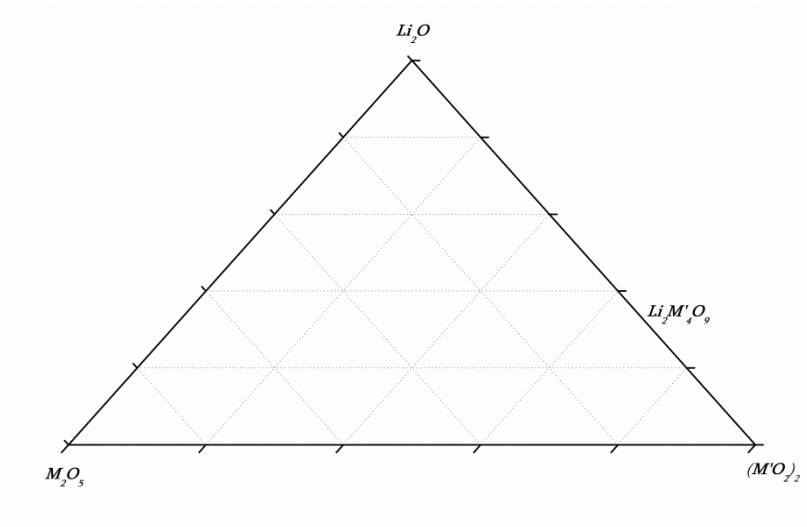
• نقص أيوني مع نقص كاتيونية : $\square_{(1+x)} \text{A}_{(2-x)} \text{O}_{(3-y)} \Delta y$

إن توزيع الأنواع الستة لللاستيكيومترية محددة في كل مخططات التوازن الثلاثية المختبرة، حيث يلخص الشكل (3.I) النتائج المتحصل عليها في حالة الأنظمة $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-(\text{M}'\text{O}_2)_2$.

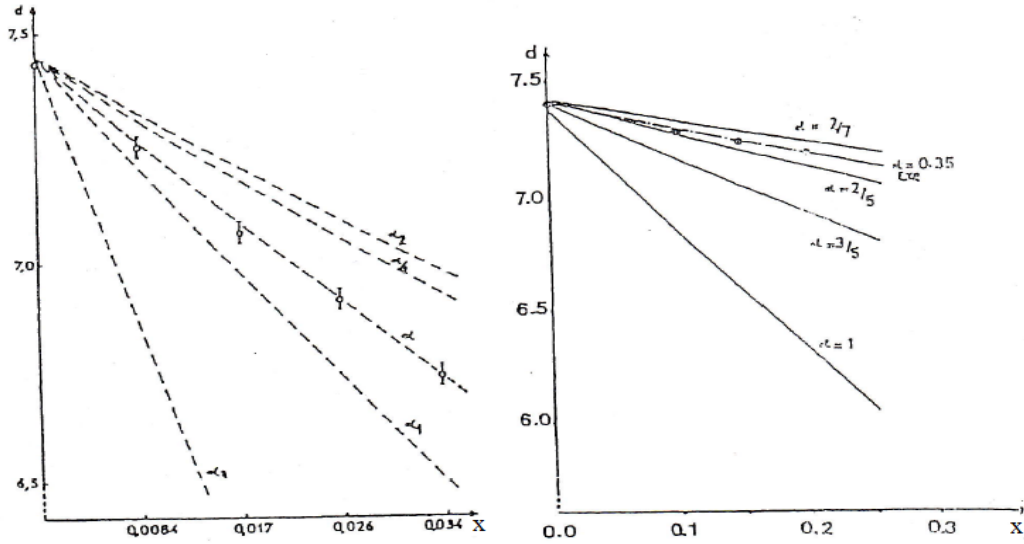
كما سمحت قياسات الكتلة الحجمية بالفصل بين كل أنواع اللاستيكيومترية الممكنة نظريا في الواقع ومن اجل كل الأنواع يمكن رسم منحنى نظري لتغيرات الكتلة الحجمية لكل المحاليل الصلبة المدروسة.

إن النوع اللاستيكيومتري الذي نبقى عليه (نأخذه بعين الاعتبار) هو الذي يتطابق فيه المنحنى النظري مع المنحنى التجريبي، على سبيل المثال لا الحصر الخطان C ($\text{LiTaO}_3-\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) و

D ($\text{LiTaO}_3-\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_6$) كما هو مبين في الشكل (4.I).



الشكل (3.1): الأنواع المختلفة للاستكويومترية التي تظهر بالقرب من النظام LiMO_3 .



الشكل (4.I): تغيرات الكثافة النظرية للخطين C ($LiTaO_3-Li_2Ti_2O_5$) و D ($LiTaO_3-Li_2W_2O_6$) بدلالة تركيز كل من (Ti) و (W).

في حالة مخططات التوازن الثلاثية ذات القاعدة ($M''O_2$) وحدها، توضح ثلاثة أنواع من المركبات الاستيكيومترية كما يبينه الشكل (5.I).

والصيغ الموافقة لذلك ملخصة في الجدول (1.I)، والتي نرى من خلالها أن الشبكة الأيونية تبقى ستيكيومترية ($y=0$)، وعكس ذلك نجده في حالة أنظمة النحاس و التنغستن، حيث الشبكة الأوكسجينية تكتسب نقص معتبر كما يظهره الجدول (2.I).

الجدول (1.I): صيغ المحاليل الصلبة المحددة انطلاقاً من حسابات الكثافة.

القيمة العظمى لـ X					الصيغة			
M=Ta	M=Ta	M=Ta	M=Nb	M=Nb	γ	عدد الشوارد	المحاليل الصلبة	الخط
M'=Sn	M'=Zr	M'=Ti	M'=Zr	M'=Ti				
0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	$4X/5$	$2+4X/5$	$Li_{(1+x)}M_{(1-x/5)}O_3$	A
0.08	0.12	0.14	0.02	0.06	X	$2+X$	$Li_{(1+x)}M_{(1-x)}M'_xO_3$	B
0.0085	0.02	0.028	0.01	0.014	$2X$	$2+2X$	$Li_{(1+x)}M_{(1-5x)}M'_{6x}O_3$	C
0.01	0.02	0.09	0.01	0.075	0	2	$Li_{(1-x)}M_{(1-3x)}M'_{4x}O_3$	D
0.01	0.06	0.09	0.025	0.0125	$-X/2$	$2-X/2$	$Li_{(1-x)}M_{(1-x)}M'_{3X/2}O_3$	E
0.04	0.09	0.11	0.03	0.14	$-2X/3$	$2-2X/3$	$Li_{(1-x)}M_{(1-x/3)}M'_{6X}O_3$	F
0.12	0.12	0.12	0.085	0.085	$-4X/5$	$2-4X/5$	$Li_{(1-x)}M_{(1+x/5)}O_3$	G

الجدول (2.I): النقص الأيوني في صيغ المحاليل الصلبة المحددة انطلاقاً من حسابات الكثافة.

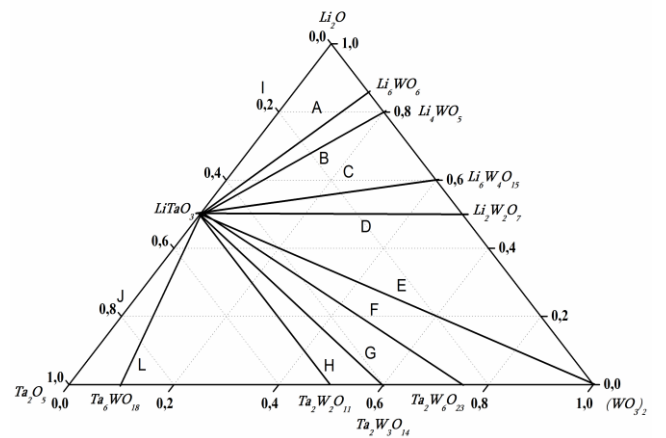
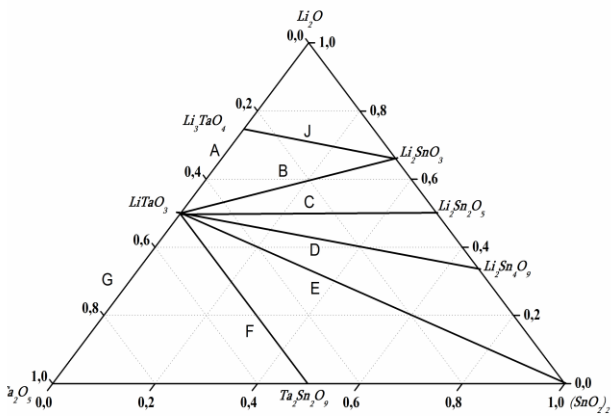
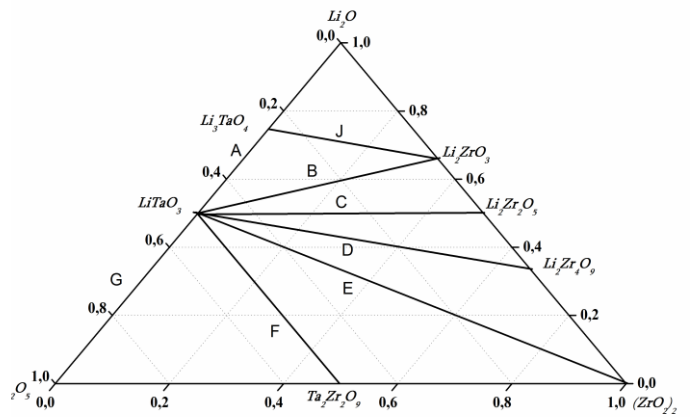
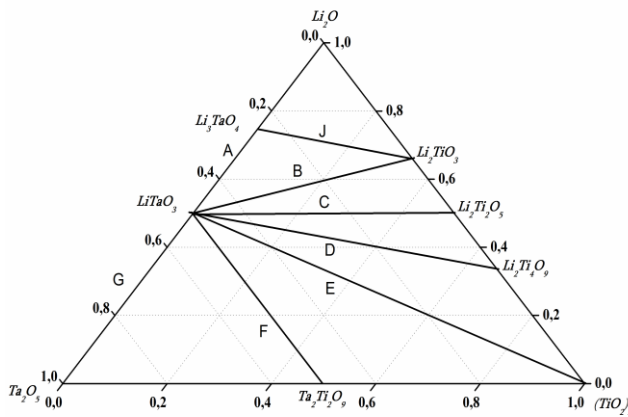
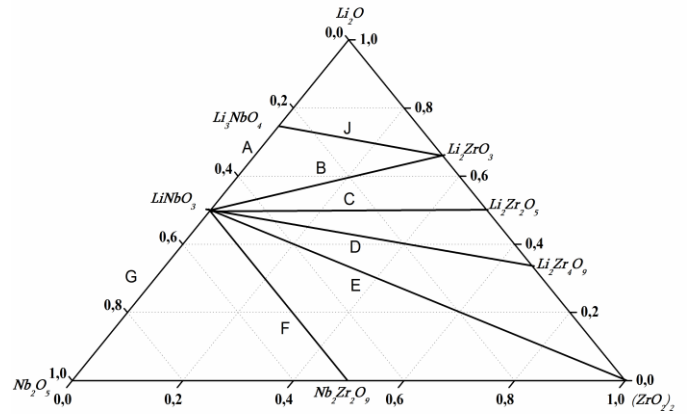
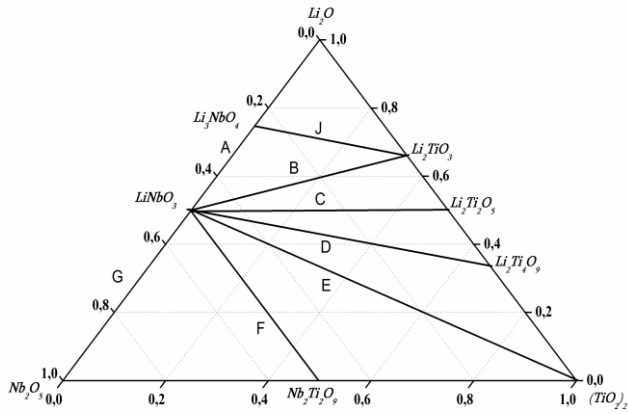
الصيغة الكيميائية	الخط
$\square_{(1+0.22x)} \text{Li}_{(7+3.68x)/7} \text{Ta}_{(1-x)} \text{W}_{(1.78x)/7} \text{O}_{(3-10.32x/7)} \Delta_{10.32x/7}$	A
$\square_{(1+0.35x)} \text{Li}_{(1-0.175x)} \text{Ta}_{(1-x)} \text{W}_{(0.825x)} \text{O}_{(3-0.1125x)} \Delta_{0.1125x}$	B
$\square_{(1+1.06x)} \text{Li}_{(1-x)} \text{Ta}_{(1-x)} \text{W}_{(0.94x)} \text{O}_{(3-0.18x)} \Delta_{0.18x}$	C

أن الزيادة أو النقص الكاتيوني يقدر بمعرفة الفارق الستكيومتري γ يعطى بالعلاقة التالية :

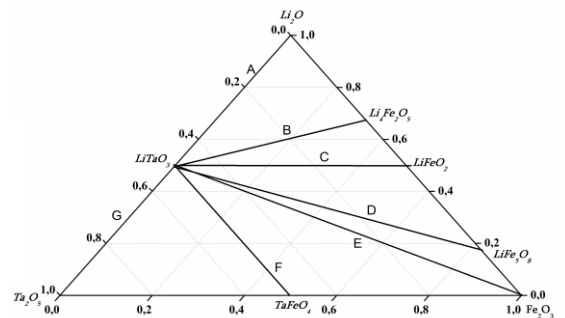
$$\gamma = (\text{عدد الكاتيونات في المجموعة } \text{O}_3 - 2)$$

أما في حالة الأنظمة الثلاثية المتعلقة بالكاتيونات رباعية التكافؤ (Ti , Zr , Sn ) لا يترجم فعليا مدى الستيكوميترية لان الشبكة الايونية لا تتغير، على العكس في حالة أنظمة النحاس و التتغستن، الذي تظهر فيه اللاستيكيومترية الايونية الجدول (2.I) .

إن الفارق الستكيومتري γ لا يمثل إطلاقاً اللاستيكيومترية الحقيقية في كل المحاليل الصلبة، لكن نبقية لكي يسمح لنا بتمثيل متجانس لكل النتائج المتحصل عليها .

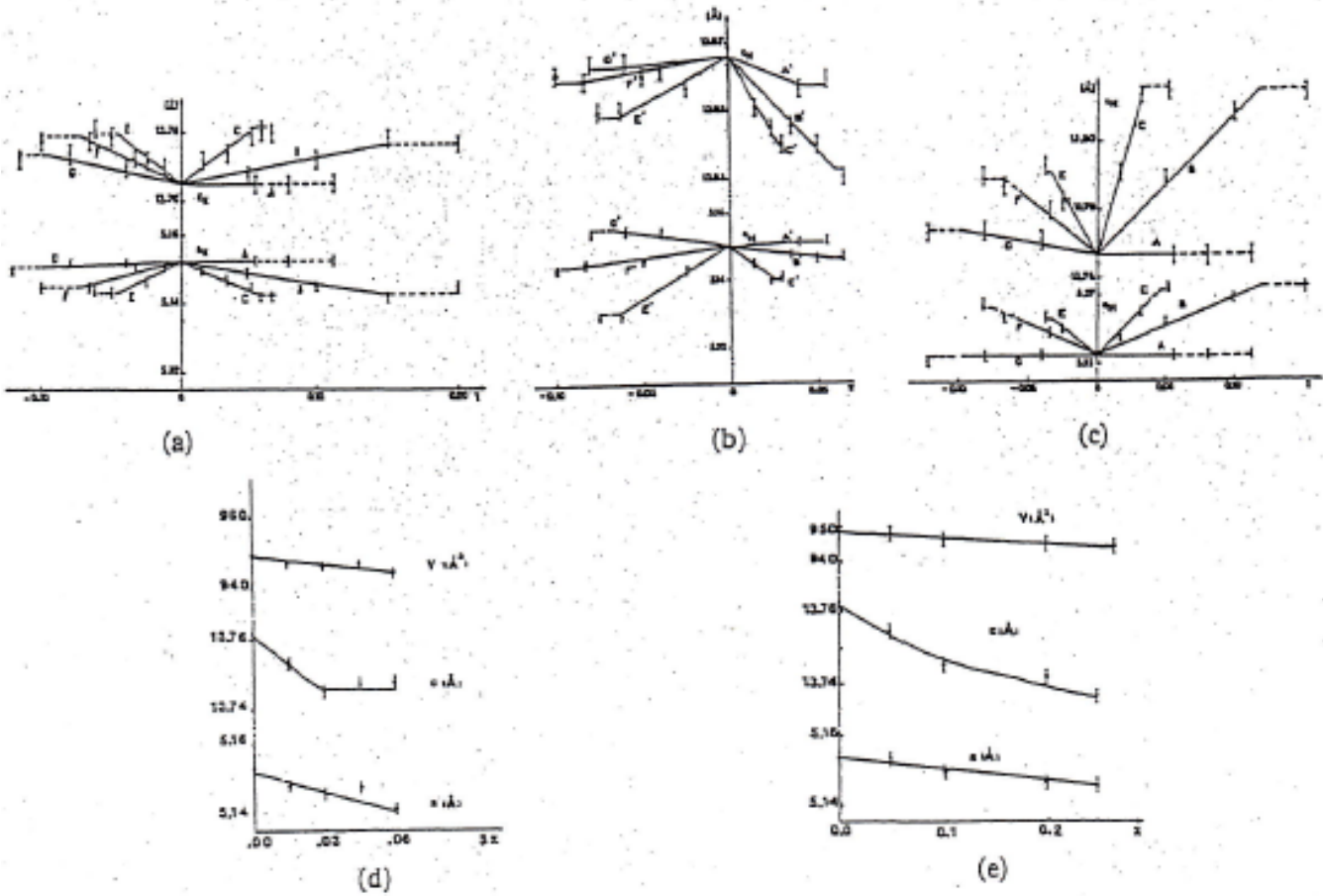


الشكل (5.1): مجالات تواجد المحاليل الصلبة المشتقة من LiMO_3 ، و الأنواع اللاستكيومترية الموافقة .



4.1.I. التحليل بواسطة الأشعة السينية للبلورات

إن تواجد المحاليل الصلبة يؤكد بظهور خطوط إضافية غير قابلة للقياس على مخططات الانعراج للأشعة السينية، هذه الأخيرة تعرف بالنوع المتجانس مع الأطياف LiTaO_3 و LiNbO_3 ، بسبب قرب الأشعة الأيونية لـ: Li^+ ($r = 0.68 \text{ \AA}$) و Nb^{5+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$) و Ta^{5+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$) و Ti^{4+} ($r = 0.68 \text{ \AA}$) و Zr^{4+} ($r = 0.79 \text{ \AA}$) و Sn^{4+} ($r = 0.71 \text{ \AA}$) و Mo^{6+} ($r = 0.62 \text{ \AA}$) و W^{6+} ($r = 0.62 \text{ \AA}$) فإنه لا يمكننا أن نتوصل إلى تغيرات كبيرة في المتغيرات البلورية فيما يخص المحاليل الصلبة المدروسة وهذا ما أكده الباحثون أثناء دراستهم للبنية البلورية للمركبات السابقة، و تعطي بعض نتائجها النوعية في الشكل (6.I).



الشكل (6.I): تغير وسائط الشبكة البلورية بدلالة الفارق الستوكيومترى للأنظمة $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-(\text{M}'\text{O}_2)_2$ للشكل (6.I):
 (a): $(\text{M}=\text{Ta}, \text{M}'=\text{Ti})$ ، (b): $(\text{M}=\text{Nb}, \text{M}'=\text{Ti})$ ، (c): $(\text{M}=\text{Ta}, \text{M}'=\text{Zr})$ و
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{WO}_3)_2$ { الخط B: (d) و الخط E: (e) }.

2.I. الخصائص الفيزيائية للمركبات

1.2.I. الخصائص الفيزيائية والضوئية للمركب LiTaO_3

القيمة	الخصائص الفيزيائية والضوئية
space group R3c, Point group 3m سداسي بيروفيسكايت	التركيب البلوري
$a = b = 5.154 \text{ \AA}$, $c = 13.781 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = 120^\circ$	وسائط الشبكة البلورية
1650°C	درجة الانصهار
607°C	درجة حرارة كيري T_c
5.5 موهس	الصلادة
7.46g/cm ³	الكتلة الحجمية
$\xi_{11}/\xi_0 = 51.7$, $\xi_{33}/\xi_0 = 44.5$	ثابت العزل الكهربائي
$C_{11}^E = 2.33(X 10^{11} \text{ N/m}^2)$ $C_{33}^E = 2.77(X 10^{11} \text{ N/m}^2)$	معامل الصلابة المرورية
$d_{22} = 2.4(X 10^{-11} \text{ C/N})$ $d_{33} = 0.8(X 10^{-11} \text{ C/N})$	ثابت التشوه الكهرو إجهادي
400-4500nm	مدى التوصيل
$r_{33} = 30.4 \text{ pm/V}$	مدى شفافية
$n_o = 2.176$, $n_e = 2.180$	معامل الانكسار عند 632.8nm

2.2.I. الخصائص الفيزيائية والضوئية للمركب LiNbO_3

الخصائص الفيزيائية والضوئية	القيمة
التركيب البلوري	سداسي بيروفيسكايت
وسائط الشبكة البلورية	$a=b = 5.15\text{\AA}$, $c=13.863\text{\AA}$ $\alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = 120^\circ$
درجة الإنصهار	1255 ± 5 °C
درجة حرارة كيري T_c	1140 ± 5 °C
صلادة	5 موهس
الكتلة الحجمية	4.64 g/cm^3
معامل الإمتصاص	$0.1\%/cm$ ~ عند 1064 nm
قابلية الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء
مدى التوصيل	$420-5200\text{nm}$
مدى شفافية	$r_{33} 30.4\text{pm/V}$
قرائن الإنكسار	1300 nm عند $n_e=2.146$, $n_o=2.222$ 1064 nm عند $n_e=2.156$, $n_o= 2.322$ 632.8 nm عند $n_e=2.203$, $n_o= 2.286$

3.I. طرق تحضير المركب LiTaO_3

إنَّ الطرق التقليدية لتحضير LiTaO_3 ، ذكرت من طرف مجموعة من الباحثين [10]، وتستخدم أساسا مركباته الأكسيدية Li_2O و Ta_2O_5 وذلك باستعمال النسب الموافقة للصيغة الستوكيومترية للمركب LiTaO_3 ، و في السنوات الأخيرة كانت هناك مجموعة من الدراسات موجهة أساسا نحو تطوير و إيجاد طرق جديدة في عملية التحضير، و هذا للتغلب على مشكلة اللاستوكيومتري، و من الطرق المستعملة في التحضير نذكر منها مايلي:

1.3.I. تحضير LiTaO_3 بطريقة المحاليل الغروية Sol-gel

يتم في هذه الطريقة تحضير مركب LiTaO_3 انطلاقا من محاليل الألكوكسايد (alkoxide)، أين يتم أخذ كل من LiOC_2H_5 (lithium ethoxide) و $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (tantalumethoxide) بنسب وزنية حسب الصيغة الستوكيومترية للمركب LiTaO_3 ، و يخلط المزيج جيدا في وجود الميثانول، ثم يتم فصل الهلام الناتج، الذي يبدو غرويا، عن طريق التكتيف، أين نحصل على تركيبة تسمى أكسي الكوكسايد

يتحول هذا الأخير إلى المركب المطلوب ألا وهو LiTaO_3 [11].
 [11] LiTaO_3 وهو المركب المطلوب ألا وهو LiTaO_3 [11].

2.3. I تحضير LiTaO_3 بطريقة خلط Ta_2O_5 و Li_2CO_3

تستخدم في هذه الطريقة خليط من المواد الأولية و هما Li_2CO_3 و Ta_2O_5 و هذا حسب الصيغة الستوكيومترية للمركب LiTaO_3 ، أين يتم معالجة المزيج بين درجة الحرارة 200°C و 300°C ، ثم سحق المزيج بوجود الأستون، ثم معالجته حرارياً بين 600°C و 1300°C لمدة زمنية تفوق 12 ساعة وفي الأخير نتحصل على مسحوق مركب LiTaO_3 ، و الذي يتم تليده بين 1300°C و 1500°C لأزمنة تليد مختلفة، و في الأخير نحصل على عينات مصنوعة معدة لدراسة خواصها [12-17].

4. I الخواص البنيوية و الفيروكهربائية للمركب LiTaO_3

1.4. I الخواص البنيوية

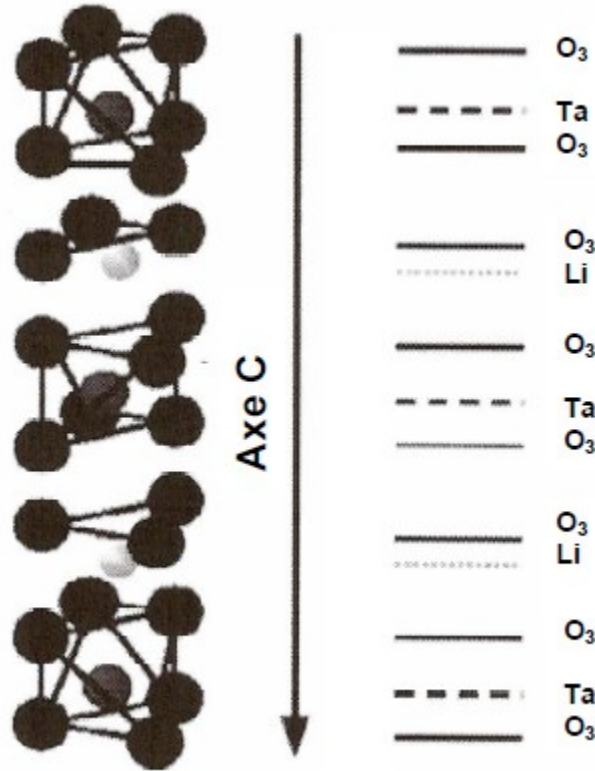
تم تحديد البنية البلورية للمركب LiTaO_3 ، وذلك باستخدام إنعراج الأشعة السينية ويعود أول عمل في المجال للباحث Abrahams و فريقه [18-20]، حيث وجدوا أن مركب LiTaO_3 في درجة حرارة الغرفة يتبلور في نظام ثلاثي الميل (trigonal) ذو زمرة نقطية ($3m$) ومجموعة فضائية $R3c$ الشكل (7. I)، و ترتيبها الفراغي قريب جداً من تركيبة كل من $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و FeTiO_3 الشكل (2. I). إنَّ الشبكة المثالية للمركب LiTaO_3 توجد بها مواقع ثمانية والتي تشغل فيها شوارد Li^{+1} و Ta^{+5} ثلثي ($\frac{2}{3}$) من الفراغات بطريقة منتظمة، والثلث ($\frac{1}{3}$) الباقي يسمح باستقبال كاتيونات ذات حجم صغير [21. 22].
 إن الترتيب الفراغي لذرات الأكسجين في الشبكة يشكل ثمانية أوجه مختلفة TaO_6 و LiO_6 (أين يكون كل من Ta و Li يقعان في مركز الثماني)، موضوعة على طول الاتجاه [001] الموازي للمحور c في الخلية الأولية، إن أزواج الثمانية TaO_6 و LiO_6 بين السلاسل الموضوعة تبعا لمستويات القاعدة حسب الاتجاه $[1\bar{1}0]$ لها حواف مشتركة، إنَّ هذه الترتيبات الكاتيونية هي المسؤولة عن الاستقطاب التلقائي للفيروكهربائية لهذه المادة الشكل (8. I).

2.4. I منشأ الفيروكهربائية في LiTaO_3

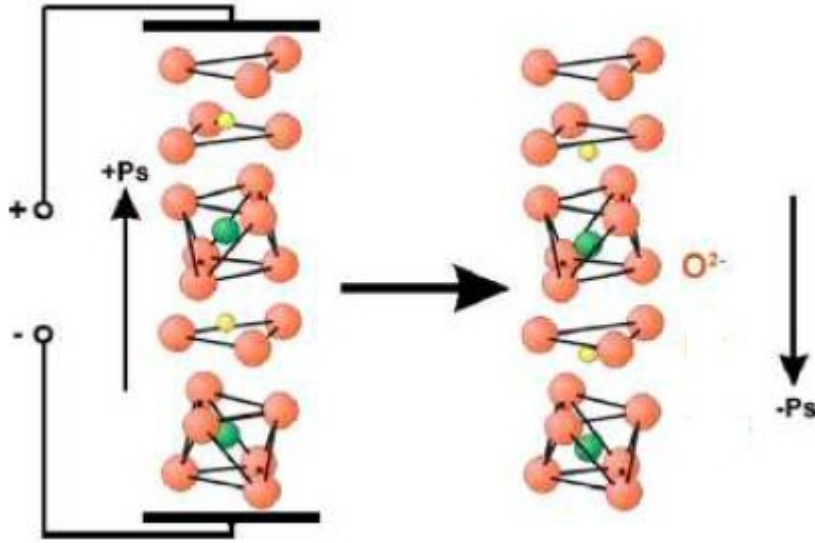
يعود اكتشاف الفيروكهربائية لبلورة LiTaO_3 لكل من Matthias و Remeika سنة 1949 أين لاحظ وجود تشعب للاستقطاب في حلقة الهسترة، و زيادة سريعة في الاستقطاب الذاتي مع درجة الحرارة [10] ، و قياس الاستقطاب الذاتي أُجري بشكل مستقل من طرف Iwasaki و Glass سنة 1968 [23-25]،

لقد تم قياس الخواص العزلية للمركب LiTaO_3 أول مرة من طرف Razbirin سنة 1965 [26]، ثم عممت دراسة معظم الخواص بشكل واسع من طرف Glass سنة 1968 [25]. إن الخاصية الفيروكهربائية للمركب LiTaO_3 تبقى مستقرة من درجة حرارة الغرفة إلى درجة حرارة أقل من 665°C و بتناظر $R3C$ ، و عند درجة الحرارة 665°C يحدث تحول من الفيروكهربائية إلى البيروكهربائية أين يصبح للبلورة تناظر من الشكل $R\bar{3}C$ ، و التحول الفيروكهربائي يكون ناشئ عن إزاحة ايونات البلورة بالنسبة لبعضها البعض مما يؤدي إلى تغير شكل الخلية الأولية، و الذي يؤدي إلى ظهور استقطاب ذاتي في الاتجاه $[001]$ الموازي للمحور c الشكل (8.I).

إن تنظيم توجه ثنائيات القطب الكهربائية (الموجودة في البلورة) أو إعادة توزيع وتنظيم البروتونات يؤديان إلى تغيير التركيب البلوري نحو التناظر القطبي ويسمى بالنوع التنظيمي.



الشكل (7.I): يمثل البنية البلورية لـ: LiTaO_3 .



الشكل (8.1): اتجاه الاستقطاب الذاتي في LiMO_3 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) بعد تطبيق حقل كهربائي .

5.1. مخططات الاتزان

1.5.1. مخطط الاتزان الثنائي: Ta_2O_5 - Li_2O

يتشكل بين Ta_2O_5 - Li_2O طور مستقر درجة حرارة ذوبانه تصل إلى 1562°C وهو يحتوي تقريبا على 50% مولا من Ta_2O_5 و 50% مولا من Li_2O والمركب هو LiTaO_3 ، الشكل (9.1)، كما يوجد مركبين آخرين وهما LiTaO_4 و LiTa_3O_8 ، حيث درجة حرارة ذوبان LiTa_3O_8 تقل عن 1450°C أما LiTaO_4 فتقل عن 1350°C ، والذي يهمننا في الدراسة هو المركب LiTaO_3 وهذا لما يحمله من خصائص كهر وضوئية معتبرة.

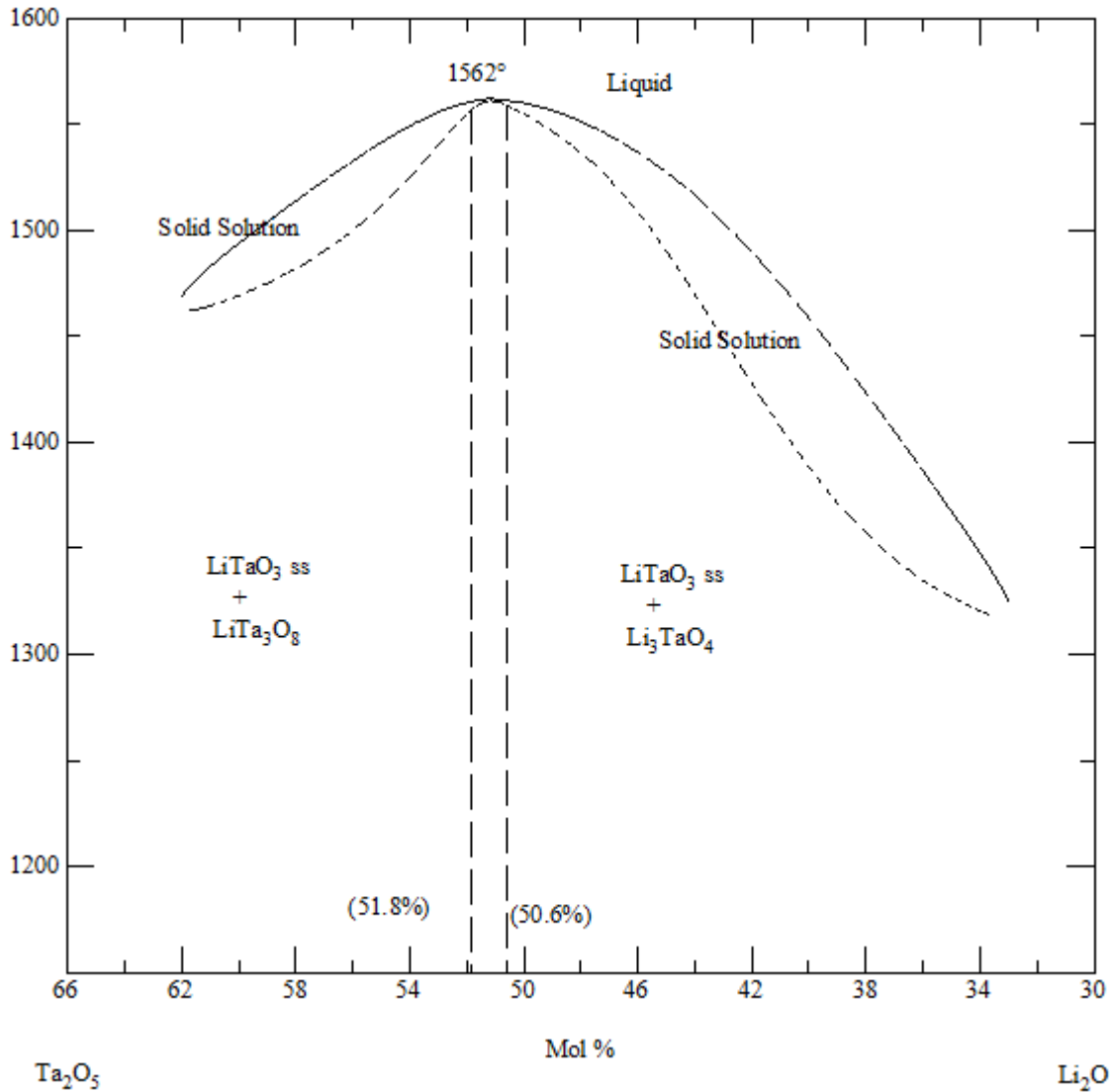
2.5.1. مخطط الاتزان الثنائي MgO - Ta_2O_5

إنّ التفاعل الحاصل بين Ta_2O_5 - MgO يعطي عدة مركبات ذات بنى بلورية مختلفة وكذا درجات حرارة ذوبان مختلفة، الشكل (10.1)، فمن بين المركبات المتشكلة هي : $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ و $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ و MgTa_2O_6 و $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ، وهي أطوار مستقرة، فدرجة حرارة ذوبان المركب $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ تقارب 1900°C ، أما $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ، فهو يتشكل بداية من 1490°C وتصل درجة حرارة ذوبانه إلى 1700°C وهو طور مستقر درجة حرارة تشكله عالية لهذا لم يتم إدخاله في مخطط التوازن الثلاثي المدروس تجريبيا، لأن أقصى درجة حرارة نستعملها هي 1200°C ، أما المركب MgTa_2O_6 فهو طور وسيطي يتكون في درجات حرارة ابتداء من 900°C و يذوب تقريبا في درجة حرارة تفوق 1700°C ، أما المركب $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ فهو طور مستقر في درجات الحرارة المنخفضة أي أقل من 1400°C ، وهو ناتج عن التفاعل بين MgTa_2O_6 و $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ، لكن فوق درجة حرارة

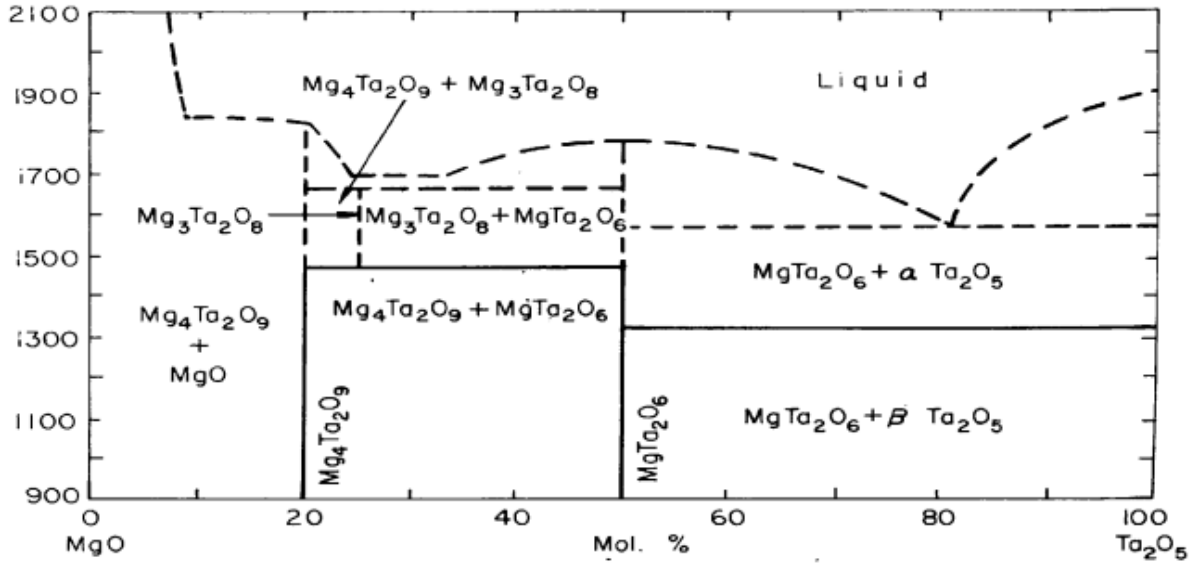
1400°C تقريبا أي بالقرب من المسطح يتحلل إلى مركبات أخرى معطيا طورا جديدا وهو $\text{Mg}_4\text{Ta}_4\text{O}_{14}$ وطور آخر هو $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_9$.

3.5.1. مخطط الاتزان الثنائي $\text{MgO-Li}_2\text{O}$

لا يوجد تفاعل بين هذين المركبين أي لا توجد محاليل صلبة بينهما على الإطلاق .



الشكل (9.1): مخطط الاتزان للنظام : $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ [27] .



الشكل (10.I): مخطط الاتزان للنظام : $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ [28].

6.I الخصائص العزلية

ترتبط الميزات الكهربائية للخزفيات بوحدة أو بتركيبية من الخصائص التالية:

1.6.I المتانة العزلية

إن تطبيق توتر متزايد بين طرفي قطبين يفصل ان طرفي مادة خزفية يمكن أن تؤدي قيمة معينة منه إلى انهيار عزمي الذي يوصف، من الناحية الكهربائية، بظهور مفاجئ لتيار كهربائي قوي يؤدي إلى انقطاع التيار بين طرفي القطبين حيث تحدث شرارة كهربائية تؤدي إلى ثقب المادة الخزفية، تسمى نسبة توتر الثقب أو الانهيار بين القطبين و سمك المادة الخزفية بالصلابة العزلية و وحدتها V/m و تتمثل قدرة المادة الخزفية في الاحتفاظ بالإلكترونات عند تطبيق توترات عالية أو القيمة العظمى للحقل الكهربائي التي يمكن تطبيقها دون حدوث انهيار أو ثقب عزمي وتحسب متانة العازل من العلاقة: $E = V / d$ ، تعتمد متانة العازل على العديد من العوامل، منها ما يتعلق بتركيب العازل مثل التركيب البلوري والعيوب والشوائب الموجودة فيها وعدد الإلكترونات، ومنها عوامل خارجية مثل شكل الأقطاب التي تستخدم في تسليط الجهد الكهربائي وطبيعة السطح الخارجي وظروف القياس من درجة حرارة و رطوبة وتردد المصدر و الفترة الزمنية عند تطبيق الفولتية على العازل . كما إن هنالك نوعين من الانهيار في العوازل هما الانهيار الكهربائي و الانهيار الكهروحراري و يحدث الأول بسبب تأثير المجال الكهربائي كما و تؤثر فيه بعض العوامل الأخرى كالحرارة و التأثيرات الكيميائية، أما الثاني فيرتبط بعملية فقدان العزمي في العازل مباشرة وعلى شكل حرارة بتأثير المجال الكهربائي [29-31].

2.6.I. ثابت العزل الكهربائي

يعرف ثابت العزل الكهربائي بالنسبة لثابت العزل الكهربائي للهواء أو الفراغ و يمثل بالحرف اللاتيني ϵ و وحدته (pF/m)، و يتغير بتغير التواتر والحرارة، و يعرف بجداء ثابت العزل النسبي ϵ_r و ثابت العزل للفراغ ϵ_0 ، و يعرف ثابت العزل النسبي بالعلاقة التالية: $\epsilon_r = \epsilon_{r1} - j\epsilon_{r2}$ حيث يعرف كل من ϵ_r و ϵ_{r2} ثابت العزل الكهربائي النسبي الحقيقي و الخيالي على الترتيب كما يعرف ثابت العزل (سماحية الوسط العازل) ϵ بالعلاقة التالية: $\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_0$. يعرف ثابت العزل النسبي ϵ_r بأنه نسبة قدرة مكثف كهربائي ذو عازل بين قطبيه إلى القدرة في حالة وجود هواء بدلا من العازل بين القطبين، و يصف ثابت العزل النسبي خاصية المادة الخزفية و له أهمية كبيرة في تطبيقات المواد الخزفية (الجدول (3.I)).

كما يمكننا التعبير بواسطة سعة المكثفة بالشكل التالي: $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$. حيث أن: C_0 هي المتسعة في الفراغ وتعطى بالمعادلة $C_0 = \epsilon_0 \left(\frac{S}{e}\right)$ أين ϵ_0 هي سماحية الفراغ و هي مقدار ثابت يساوي $(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$ و C هي المتسعة عندما يكون العازل ليس الفراغ وتعطى بالمعادلة $C = \epsilon \left(\frac{S}{e}\right)$ مع أن: ϵ هي سماحية الوسط العازل.

الجدول (3.I): قيم ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد الخزفية.

المركب	ϵ_r
TiO_2	86-173
SrTiO_3	310
$\text{BaTiO}_3^{[32]}$	1200-10,000 (20-120 °C)
$\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (0≤x≤1)	500-6000
BaSrTiO_4	500
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	[33] 250,000>

3.6.I. زاوية فقدان العزل الكهربائي

عندما نسلط مجال كهربائي على أي مادة فان التبدد في الطاقة يكون على شكل حرارة، فالموصلات والعوازل تشترك في هذا النوع من التبدد و بنفس العلاقة التي تمثل مقدار الطاقة المفقودة لوحدة الزمن، ولكن في العوازل يكون التبدد في القدرة متغيرا معتمدا على تردد فولتية المصدر و على نوع وشكل المادة العازلة، هذا الضياع في القدرة يعرف بالفقدان العزلي، وهو يصف الضياع تحت تأثير أي فولتية متغيرة على العازل أي الضياع الحاصل بسبب تأثير الفولتية المتناوبة، كما يتأثر الفقدان العزلي و السماحية بالتردد و درجة الحرارة والرطوبة.

$$\epsilon_{r2} = \frac{d}{(A\epsilon_0 R\omega)}$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_1}$$

حيث أن: ϵ_{r2} هو ثابت العزل الخيالي أو عامل الفقد و R المقاومة و ω التردد الزاوي و $\tan\delta$ ظل زاوية الفقد.

إنَّ من الصفات المهمة التي يجب مراعاتها عند اختيار العازل هي مدى تحمل العازل للإجهادات الكهربائية دون الانهيار، ونقصد بالانهيار هو فقدان العازل لخاصية العزل وتحوله إلى موصل، إن المفهوم الفيزيائي لزاوية فقدان العزل يتمثل في نسبة الطاقة الضائعة لكل دورة إلى الطاقة المخزنة في نفس الدورة، و تعتبر الخاصية الأساسية لاستعمال المادة العازلة كعازل كهربائي، و يستحسن أن يكون ثابت العزل مرتفعا و زاوية الفقدان منخفضة في بعض التطبيقات كما في المكثفات أين يرغب في الحصول على سعة عالية بأبعاد صغيرة للمادة، و يستحسن أن يكون ثابت العزل منخفض أو زاوية الفقدان صغيرة كما في خطوط نقل الطاقة الكهربائية .

الفصل الثاني

الطرق التجريبية و الأجهزة

المستعملة

1.II. المواد الأولية المستعملة

1.1.II. أكسيد التنتاليوم Ta₂O₅

استعملنا في دراستنا أكسيد التنتاليوم المخبري عالي النقاوة حيث تقدر نقاوته حوالي % 99.98، وهو عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا يميل لونه إلى الأبيض.

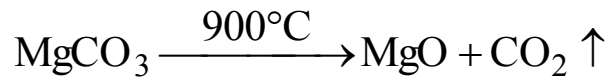
2.1.II. كربونات الليثيوم Li₂CO₃

استعملنا في دراستنا هذه أكسيد الليثيوم المخبري المستخلص من كربونات الليثيوم، وذلك بمعالجة هذا الأخير حراريا وبحذر وذلك لضمان بقاء أكسيد الليثيوم وعدم تبخره. قمنا بإضافة كربونات الليثيوم إلى أكسيد التنتاليوم المخبري وهذا حسب الصيغة السنكيومترية لتكوين مركب LiTaO₃، حيث قمنا بخلط المزيج خلطاً جيداً وسحقه سحقاً يدوياً، ثم حضرنا المساحيق للمعالجة الحرارية، حيث تمت هذه الأخيرة في درجات حرارة مختلفة وباستعمال فرن من نوع Nabertherm، تصل درجة حرارته القصوى إلى غاية 1700 °C وبسرعة تسخين 10°C/min.

وبعد المعالجة الحرارية تحصلنا على مركب LiTaO₃ و الذي استخدمناه في جميع تجاربنا.

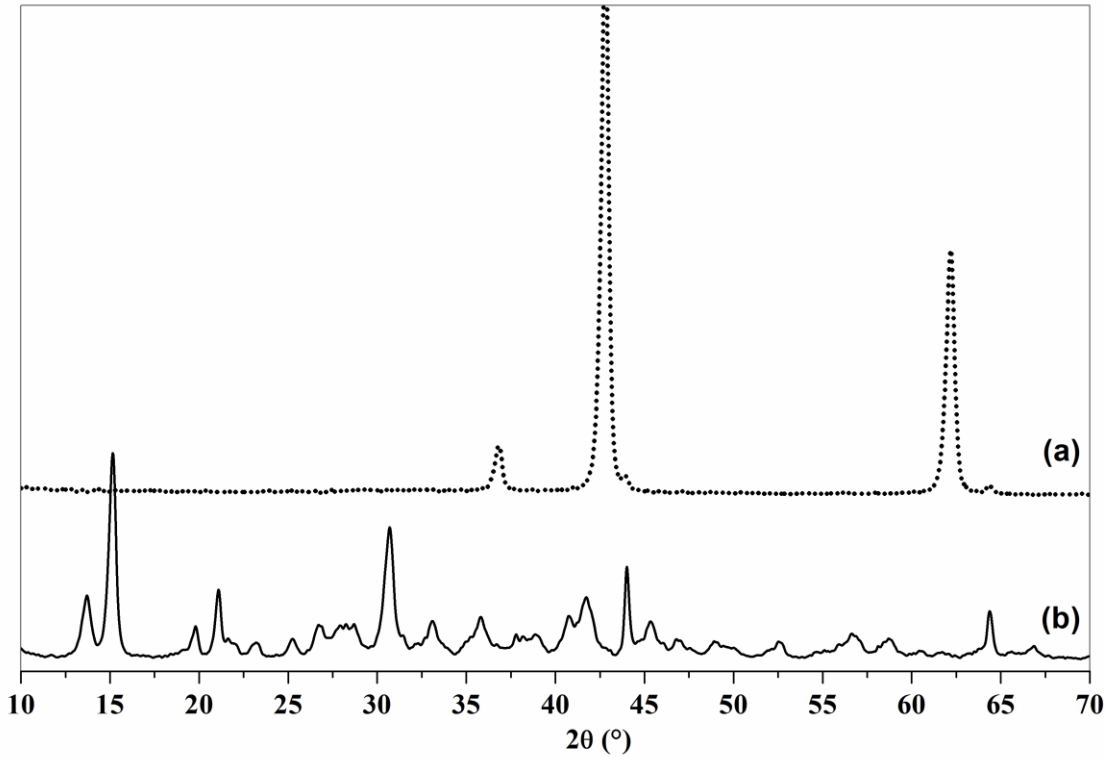
3.1.II. أكسيد المغنيزيوم MgO

استعملنا أكسيد المغنيزيوم والذي استخلصناه من كربونات المغنيزيوم بتسخين هذه الأخيرة إلى درجة حرارة تقدر بحوالي 900°C لمدة ساعتين وذلك حسب التفاعل الحراري التالي:



حيث تم الحصول على أكسيد المغنيزيوم النقي وتم التعرف عليه باستعمال انعراج الأشعة السينية. وللتأكد من أن التفاعل قد انتهى كليةً قمنا بتحليل الناتج بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية و مقارنته بالمادة الخام أي MgCO₃ كما في الشكل (1.II)، حيث نرى من الشكل السابق أن جميع النبضات الظاهرة هي لطور وحيد مما يدل على أن التفاعل قد انتهى و CO₂ قد تبخر ولم يبق سوى أكسيد المغنيزيوم والذي تمت معرفته بالاستعانة ببطاقات تعريف العناصر، فاسمه المعدني بريكلاز والذي يوافق البطاقة رقم (00-004-0829)، وهو يملك بنية بلورية مكعبة أبعاد خليتها الأولية هي :

$$a = b = c = 4.2130 \text{ \AA}$$



الشكل (1.II) : مخطط طيف الانعراج لأوكسيد المغنيزيوم (a) و $MgCO_3$ (b).

2.II. صناعة العينات

كبسنا العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي يدوي تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 15 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت ($d=13mm$) و أوزان متقاربة، حيث طبقنا ضغط مقداره 200 MPa .

3.II. معالجة العينات

بعد الانتهاء من عملية التحضير، قمنا بتليد العينات في فرن تصل درجة حرارته القصوى إلى $1700^{\circ}C$ وسرعة تسخين $10^{\circ}C$ لكل دقيقة، وبعد مرور الوقت اللازم للتليد كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.

4.II. قياس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات الملبدة وتمت مقارنتها بالكتلة الحجمية النظرية، وذلك من أجل معرفة نسبة التليد، ولتحقيق ذلك استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 و جهاز

من نوع (Accupyc 1330 Pycnometer) يعمل بضغط غاز الهليوم، يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.

5.II. قياس ثابت العزل الكهربائي

قمنا بقياس ثابت العزل الكهربائي و الفقد العزلي للعينات الملبدة و كذا معرفة تأثير أكسيد المغنيزيوم على ثابت العزل الكهربائي ، ولتحقيق ذلك استعملنا مجموعة من الأجهزة مرتبطة مع بعضها البعض متكونة من: فرن و أنبوبة من الكوارتز و RLC mètres ، و مقياس درجة الحرارة.

6.II. أهم الأجهزة المستعملة

أ. الفرن

استعملنا للمعالجات الحرارية فرن من نوع Nabertherm تبلغ درجة حرارته القصوى 1400°C ذو برنامج آلي بحيث أننا نتحكم في سرعة التسخين، والسرعة المستعملة في تجاربنا هي 10°C/min.

ب. جهاز حيود الأشعة السينية

أستعمل هذا الجهاز في التحليل المعدني للمواد الأولية وكذا معرفة المركبات الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة والجهاز المستخدم من نوع:

(Diffractomètre à rayons X haute résolution MRD, PANalytical (ISM)

مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس (Cu(Kα)، ويرتكز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون ، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ .

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

θ: زاوية إنعراج الأشعة

n : رتبة الإنعراج

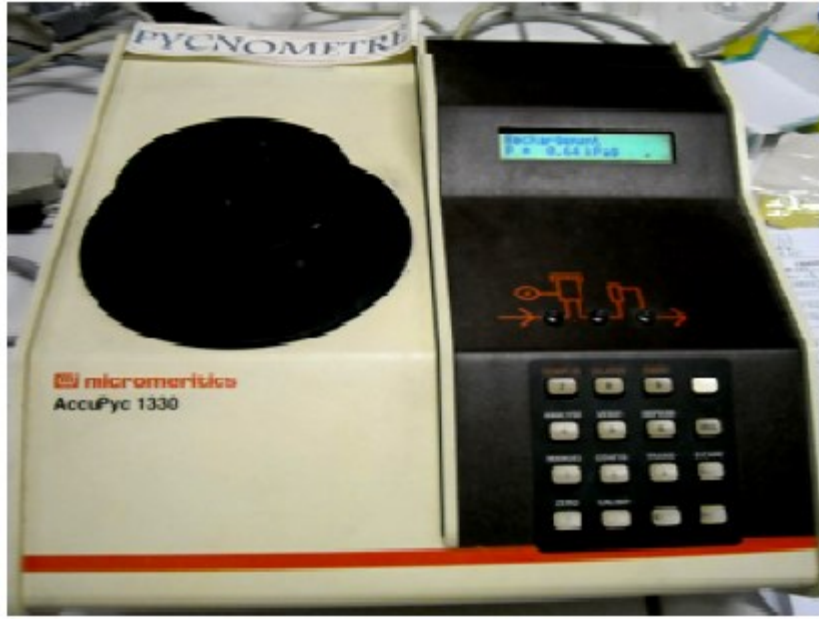
d_{hkl}: البعد بين المستويات البلورية

λ: طول موجة الأشعة السينية

وبواسطة برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات ASTM للمركبات، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

ج . الميزان وجهاز قياس الكتلة الحجمية

استعملنا ميزان كهر وميكانيكي من نوع KERN ARS 220-4 لقياس الكتلة.
جهاز من نوع (Accupyc 1330 Pycnometer) يعمل بضغط غاز الهليوم، يقوم بحساب الكتلة الحجمية باستعمال مبدأ أرخميدس.



الشكل (2.II): يمثل جهاز قياس الكتلة الحجمية.

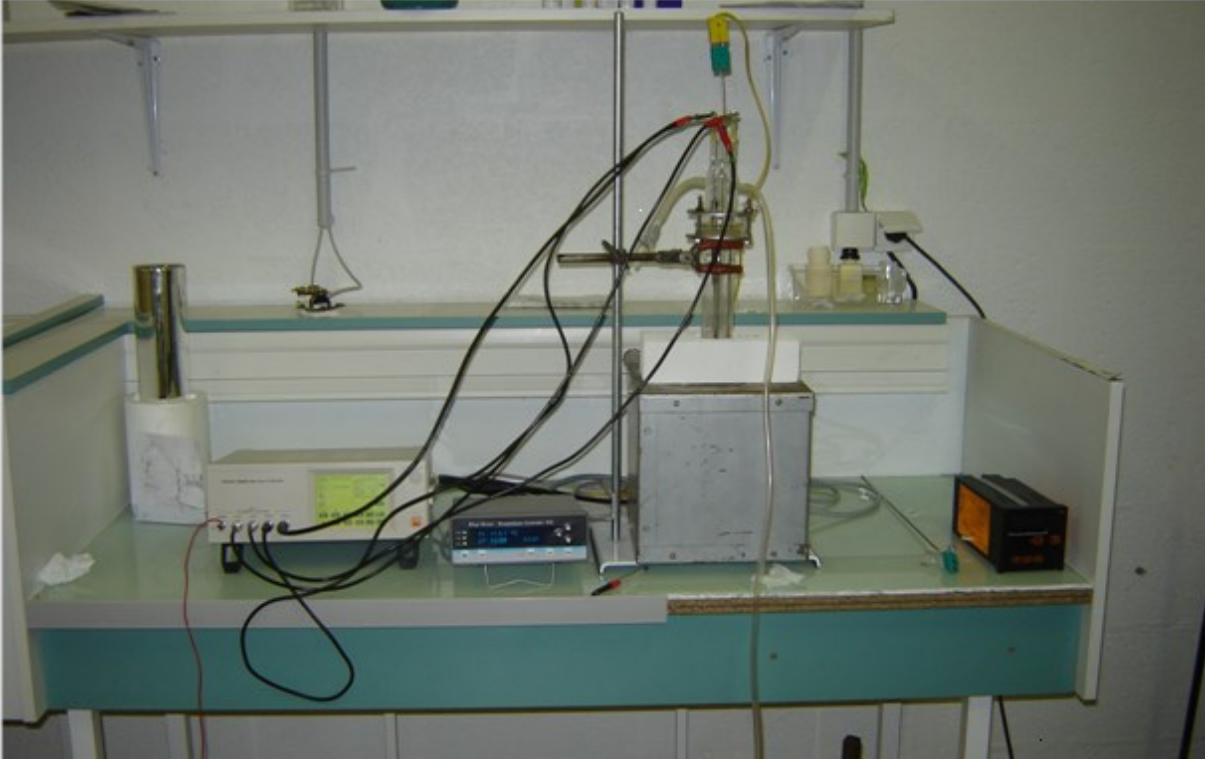
د . أجهزة قياس ثابت العزل الكهربائي

- RLC metre من نوع Hioki رقم 35522_50 LRC HITESTER.



الشكل (3.II): RLC metre .

- فرن أسطواني تصل درجة حرارته إلى غاية 1200°C
- أنبوبة من الكوارتز
- أسلاك توصيل
- جهاز لقياس درجة الحرارة



الشكل (4.II): التركيب التجريبي لقياس الخواص العزلية.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية

و مناقشتها

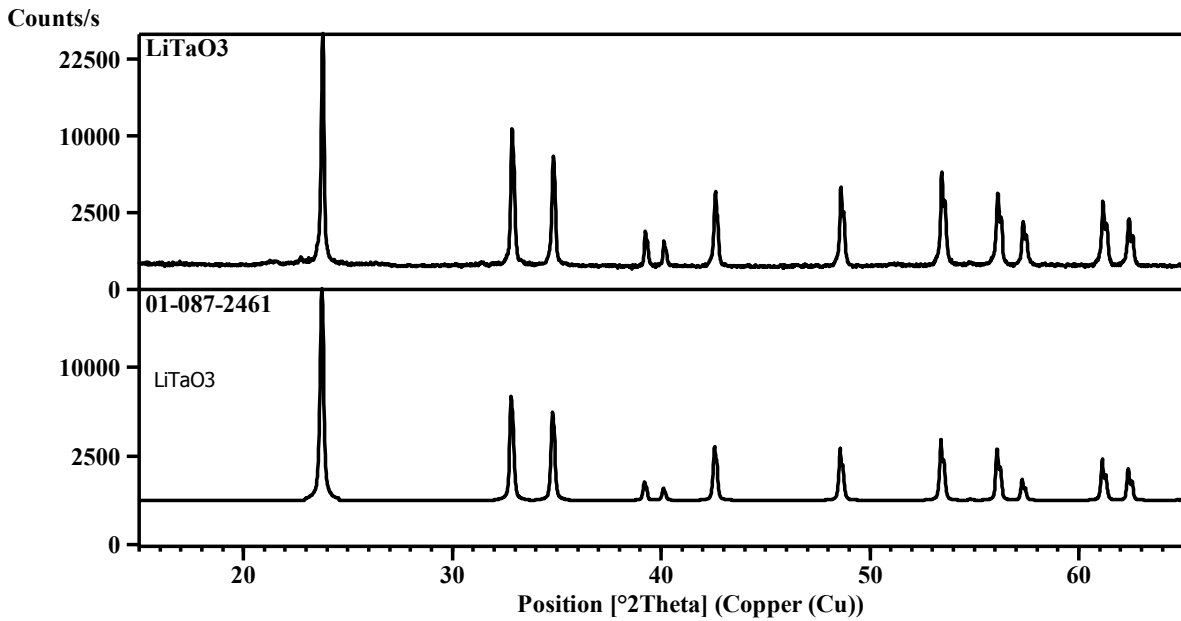
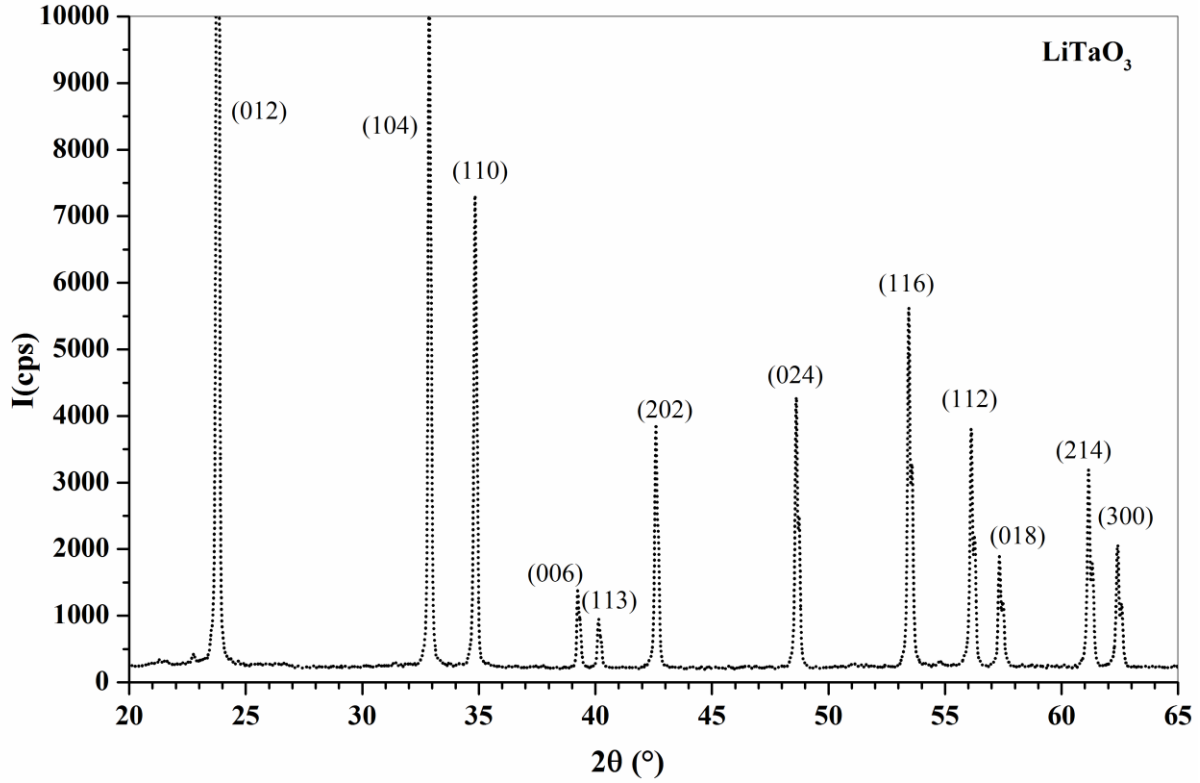
III.1. النتائج التجريبية ومناقشتها

III.1.1. تحضير LiTaO_3

بعدما حضرنا المسحوق الذي هو عبارة عن أكسيد التنتاليوم المخبري مضافا إليه كربونات الليثيوم المخبرية، وهذا حسب الصيغة الستوكيومترية لمركب LiTaO_3 المراد تحضيره، حيث تم معالجة هذه المساحيق في مجال حراري ابتداء من 300°C إلى غاية 1200°C لمدة زمنية معتبرة، ثم قمنا بمعرفة كل تحول حدث أثناء المعالجة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.

III.1.2. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

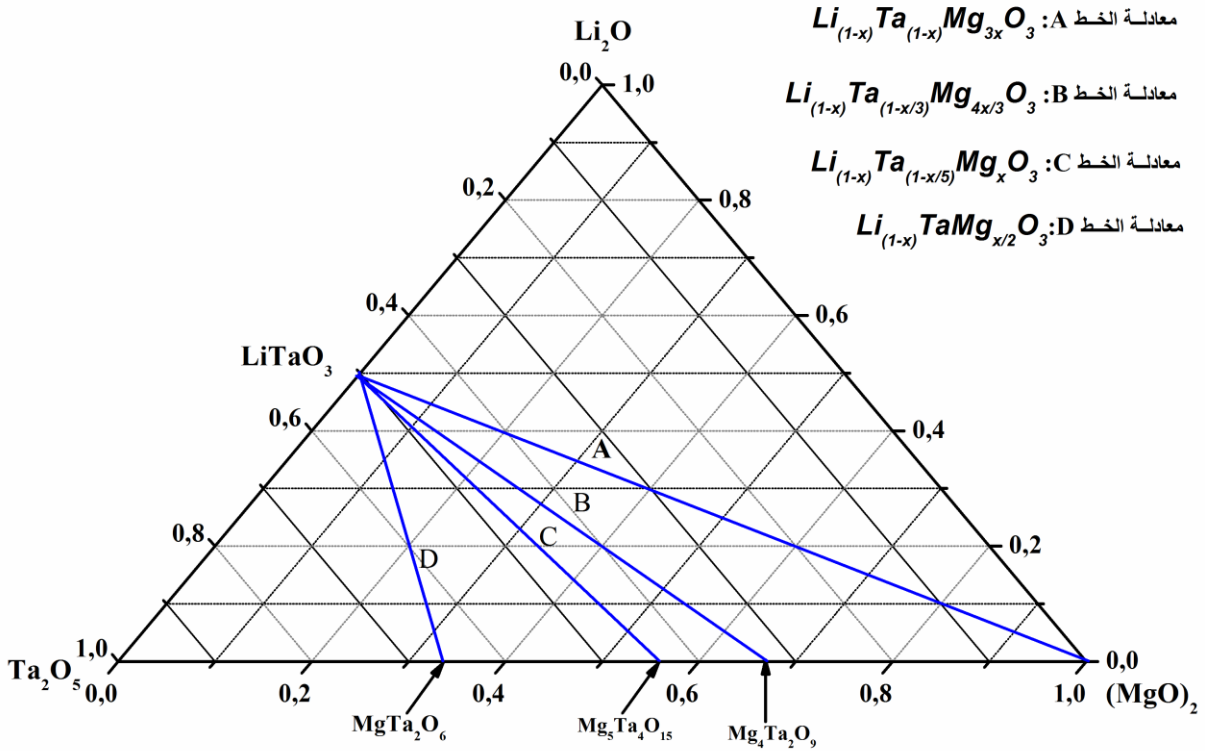
بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقاً، قمنا بتحليل هذه العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (III.1)، و باستخدام برنامج (High Score Plus) لاحظنا مايلي: أن جميع النبضات الموجودة على المخطط هي لطور واحد هو LiTaO_3 ذو بنية بلورية سداسية بروفسكايت أي ذو خلية أولية عبارة عن منشور سداسي، يعرف بالوسائط الشبكية التالية: $a=b \neq c$ و $\alpha = \beta = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$ و زمرتها الفضائية البلورية (161) R3c .



الشكل (1.III): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للمركب LiTaO₃ المحضر عند درجة الحرارة 120 °C لمدة 24 ساعة.

3.1.III. إنشاء مخطط التوازن الثلاثي لهذه المركبات

قمنا بإضافة أكسيد المغنيزيوم المستخلص من كربونات المغنيزيوم إلى الخليط السابق، و ذلك بإنشاء مخططات توازن ثلاثية للمركبات السابقة، و إنشاء أيضا معادلات خطوط بين الأطوار المتشكلة في النظام الثنائي $Ta_2O_5 - (MgO)_2$ و المركب $LiTaO_3$ ، كما هو موضح بالشكل الشكل (2.III).



الشكل (2.III): المحاليل الصلبة المعزولة داخل النظام الثلاثي $Li_2O-Ta_2O_5-(MgO)_2$

كتابة معادلات الخطوط: A , B , C , D

أ- كتابة معادلة الخط D

نحصل على المركب $LiTaO_3$ بالتفاعل بين Li_2O و Ta_2O_5 وذلك حسب المعادلة التالية :

$$\frac{1}{2}Ta_2O_5 + \frac{1}{2}Li_2O \rightarrow LiTaO_3$$

ثم نقوم بإضافة MgO وذلك بالتفاعل بين المركبين $LiTaO_3$ و $MgTa_2O_6$ ، أي إنشاء خط معادلته تكتب بالشكل التالي: $Li_{(1-x)}TaMg_{x/2}O_3$ ، حيث يمثل (x) كمية Mg الداخلة في تركيبة $LiTaO_3$ ، كما هو موضح في الشكل (2.III).

ب- كتابة معادلة الخط C

ثم نقوم بإضافة MgO و ذلك بالتفاعل بين المركبين $LiTaO_3$ و $Mg_5Ta_4O_{15}$ ، أي إنشاء خط معادلته تكتب بالشكل التالي: $Li_{(1-x)}Ta_{(1-\frac{x}{5})}Mg_xO_3$ ، حيث يمثل (x) كمية Mg الداخلة في تركيبة $LiTaO_3$ ، كما هو موضح في الشكل (2.III).

ج- كتابة معادلة الخط B

ثم نقوم بإضافة MgO و ذلك بالتفاعل بين المركبين $LiTaO_3$ و $Mg_4Ta_2O_9$ ، أي إنشاء خط معادلته تكتب بالشكل التالي: $Li_{(1-x)}Ta_{(1-\frac{x}{2})}Mg_{\frac{4x}{3}}O_3$ ، حيث يمثل (x) كمية Mg الداخلة في تركيبة $LiTaO_3$ ، كما هو موضح في الشكل (2.III).

د- كتابة معادلة الخط A

ثم نقوم بإضافة MgO و ذلك بالتفاعل بين المركبين $LiTaO_3$ و $(MgO)_2$ ، أي إنشاء خط معادلته تكتب بالشكل التالي: $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x)}Mg_{2x}O_3$ ، حيث يمثل (x) كمية Mg الداخلة في تركيبة $LiTaO_3$ ، كما هو موضح في الشكل (2.III).

4.1.III دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية للأطوار المتشكلة انطلاقاً من المخطط

$Li_2O-Ta_2O_5-(MgO)_2$

قمنا بتحضير العينات انطلاقاً من الصيغة الستوكيومترية لمعادلات الخطوط الموجودة لدينا وقمنا بتغيير كمية (Mg) الداخلة في التركيب حسب كل معادلة خط ، فكانت قيم x كالتالي: 0.0 و 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5 . حيث تمت معالجة هذه المساحيق في البداية عند درجة الحرارة $300^\circ C$ لمدة 12 ساعة، ثم تبريد في داخل الفرن، ثم نزع المسحوق ووزنه لمراقبة كمية ثاني أكسيد الكربون المنطلقة، وهكذا تتم العملية عند $600^\circ C$ و $900^\circ C$ و $1100^\circ C$ لنفس الزمن المذكور سابقاً، وفي الأخير يتم معالجة المسحوق عند درجة الحرارة $1200^\circ C$ لمدة يوم واحد، فيصبح لدينا مركب معد لدراسته دراسة تحليلية بواسطة الأشعة السينية، من أجل معرفة الطور المتشكل وكذا حساب وسائط الشبكة البلورية لهذا المركب ومقارنتها بالمركب الأصلي، وكذا معرفة محدودية كمية (Mg) الداخلة في التركيب والتي كميتها لا تغير من التركيب البلوري للمركب $LiTaO_3$. كما قمنا كبس عينات و تلييدها عند درجة الحرارة $1500^\circ C$ ثم قمنا بتجهيزها ليصبح لدينا تركيبات معدة لدراسة خصائصها العزلية بدلالة (Mg) الداخلة

في التركيب . بعد المعالجة الحرارية للعينات المذكورة سابقاً، قمنا بتحليل هذه الأخيرة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية وذلك حسب كل معادلة خط .

1.4.1.III . معادلة الخط D $Li_{(1-x)}TaMg_{x/2}O_3$

قمنا بتحليل العينات المتحصل عليها من معادلة الخط D و هذا حسب كمية x المضافة الشكل (3.III) ، حيث وجدنا لمقادير x المضافة من (0.0 إلى غاية 0.2) ، أن جميع النبضات الموجودة على المخطط هي لطور واحد هو $LiTaO_3$ ذو بنية بلورية سداسية بروفسكايت أي ذو خلية أولية عبارة عن منشور سداسي، يعرف بالوسائط الشبكية التالية:

$$R3c (161) \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ \quad a=b \neq c$$

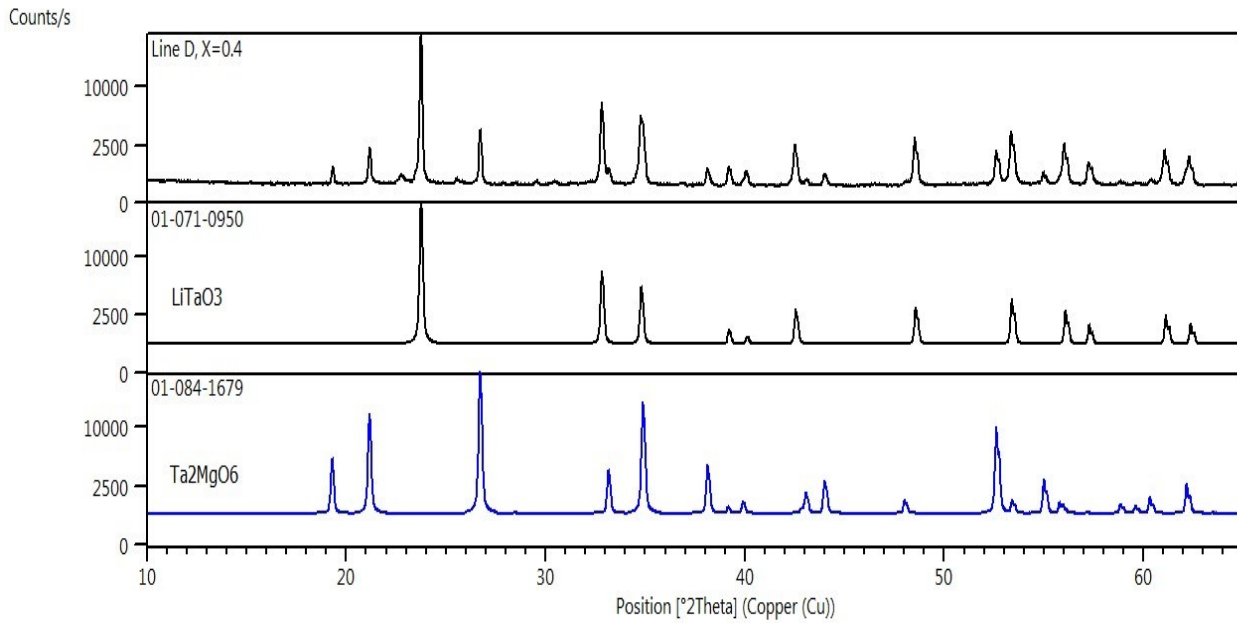
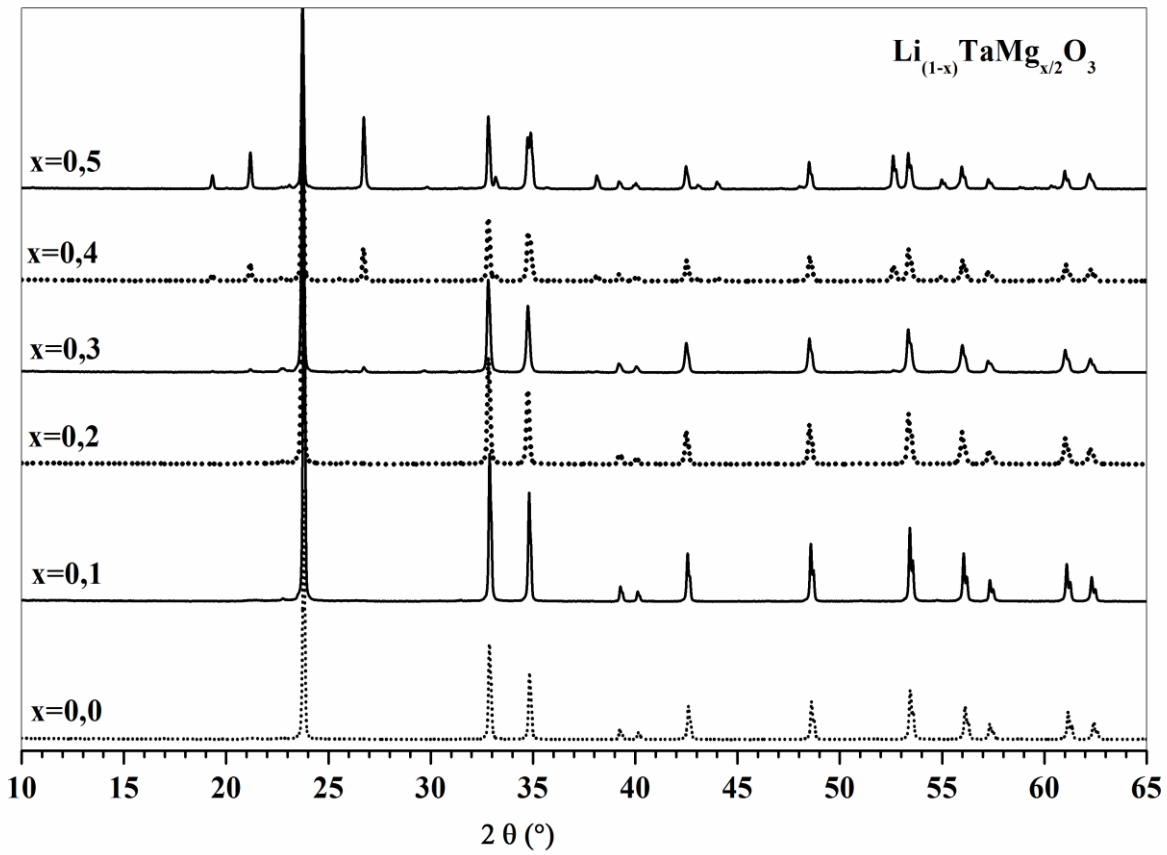
أما للقيم من 0.3 إلى 0.4 فنجد هناك طورين احدهما يعود للمركب $LiTaO_3$ أما الثاني فيعود للمركب ذو الصيغة التالية: $MgTa_2O_6$ والذي بنيته البلورية رباعية الشكل.

2.4.1.III . معادلة الخط C ، $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x/5)}Mg_xO_3$

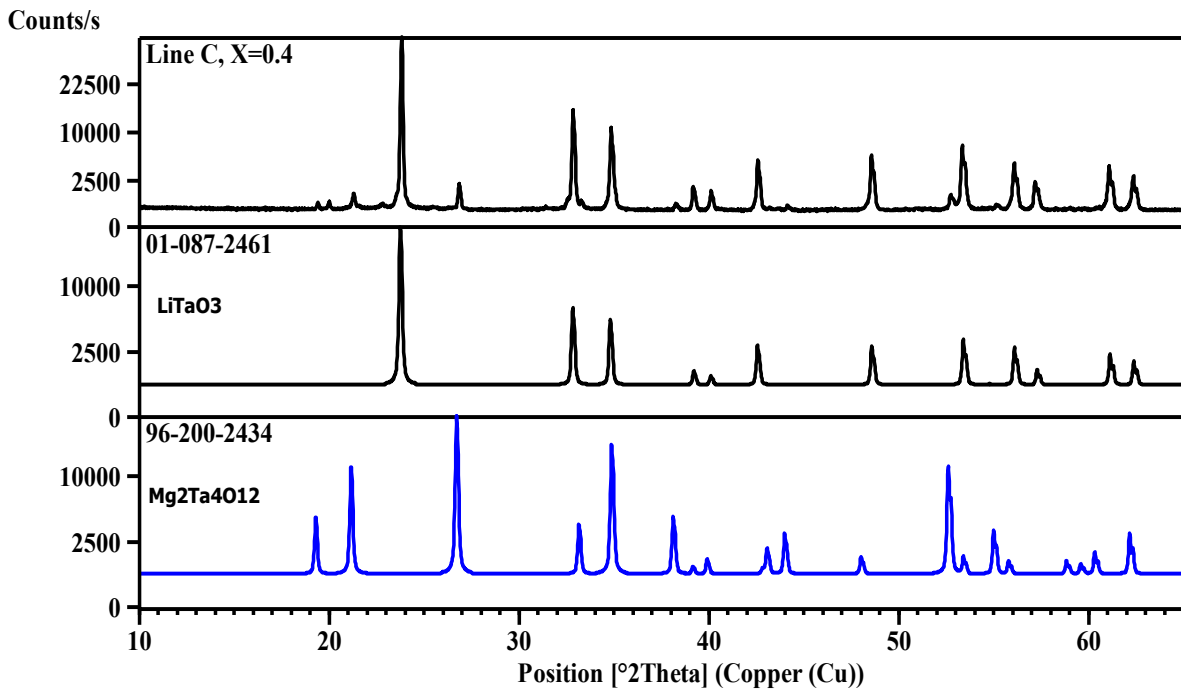
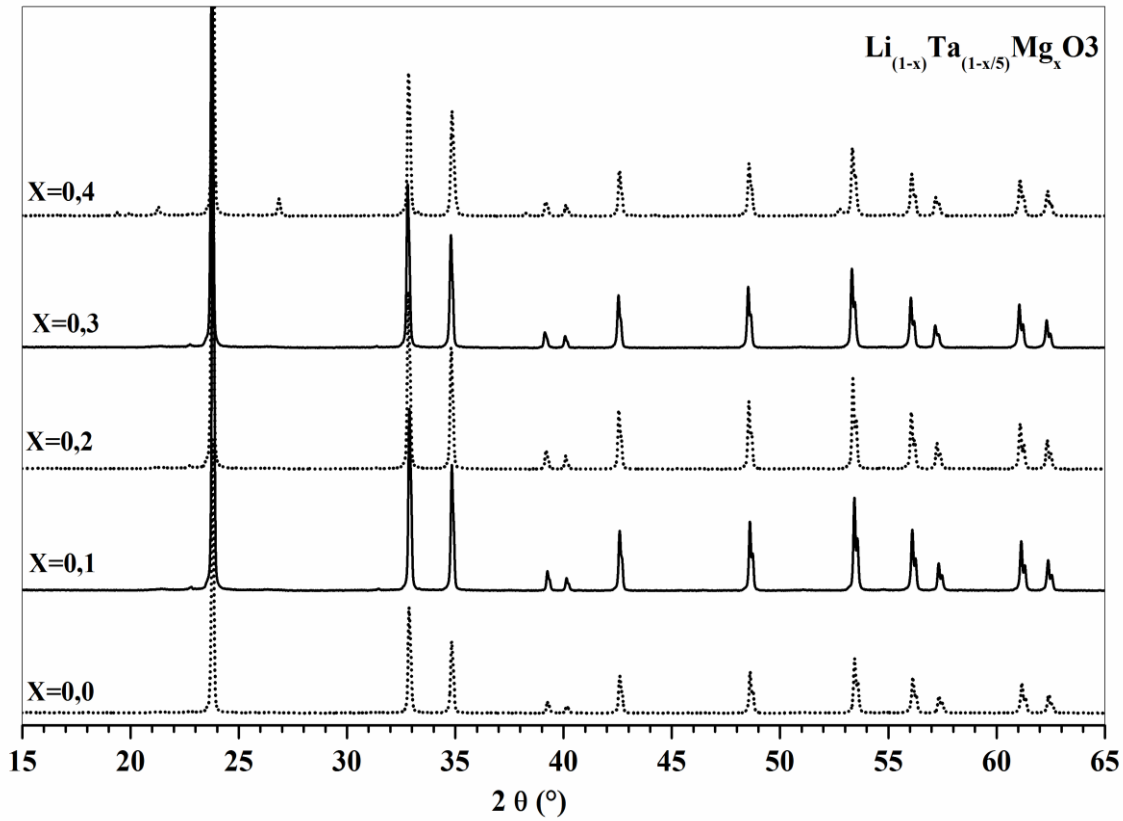
يمثل الشكل (4.III) مخطط إنعراج الأشعة السينية لأطوار معادلة الخط C ، حيث وجدنا لمقادير x المضافة من (0.0 إلى غاية 0.3) أن جميع النبضات الموجودة على المخطط هي لطور واحد هو $LiTaO_3$ ذو بنية بلورية سداسية بروفسكايت أي ذو خلية أولية عبارة عن منشور سداسي، أما للقيمة 0.4 فنجد هناك طورين احدهما يعود للمركب $LiTaO_3$ ، أما الثاني فيعود للمركب ذو الصيغة الكيميائية التالية: $Mg_2Ta_4O_{12}$ والذي بنيته البلورية رباعية.

3.4.1.III . معادلة الخط B ، $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x/3)}Mg_{4x/3}O_3$

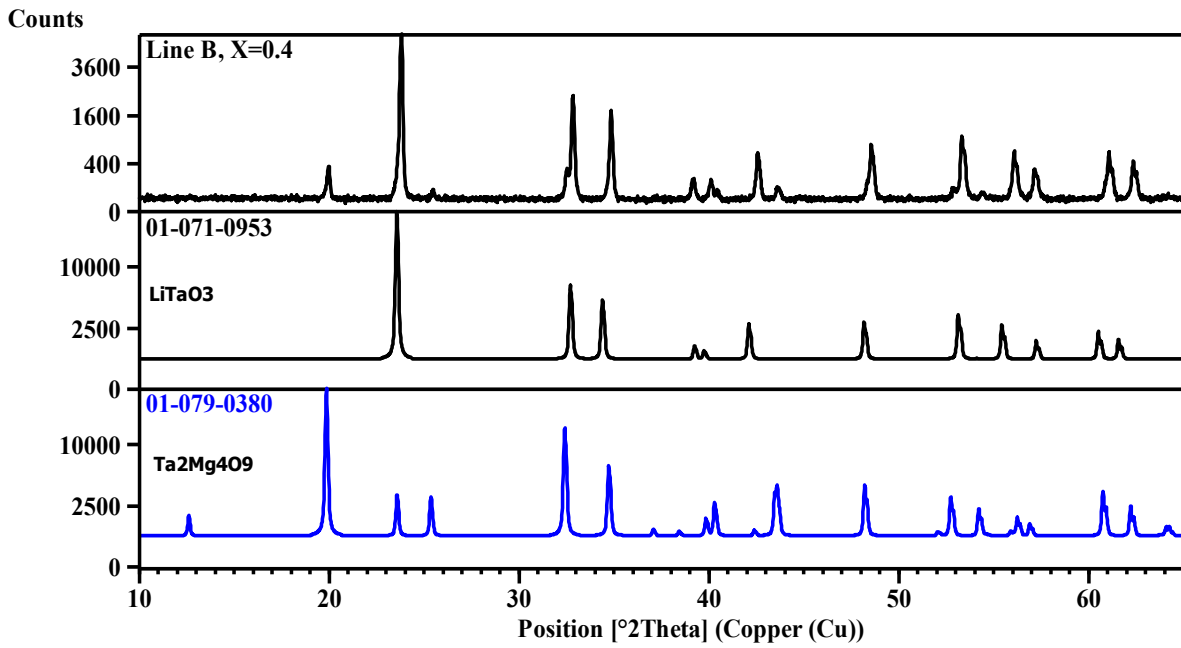
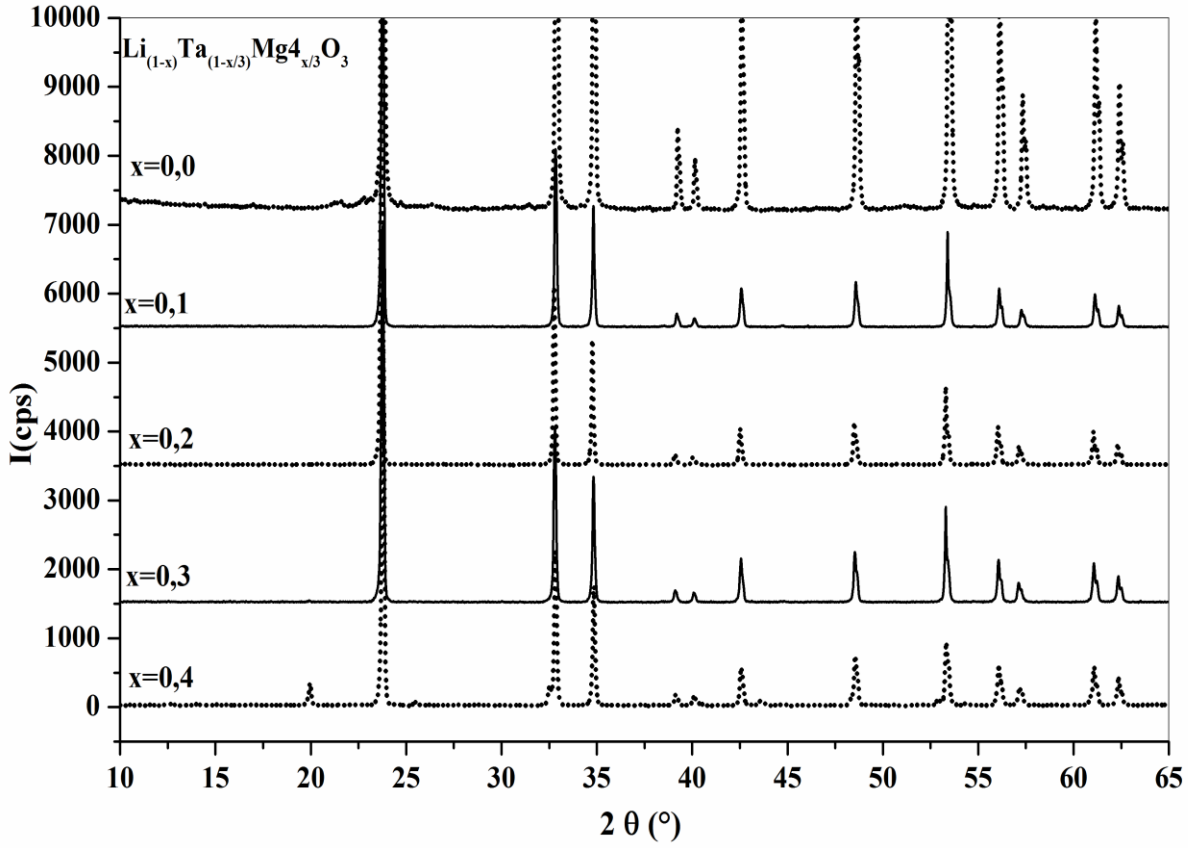
يمثل الشكل (5.III) مخطط إنعراج الأشعة السينية لأطوار معادلة الخط B ، أين وجدنا أنه لمقادير x المضافة من (0.0 إلى غاية 0.3) أن جميع النبضات الموجودة على المخطط هي لطور واحد هو $LiTaO_3$ ذو بنية بلورية سداسية بروفسكايت أي ذو خلية أولية عبارة عن منشور سداسي، أما للقيمة 0.4 فنجد هناك طورين احدهما يعود للمركب $LiTaO_3$ ، أما الثاني فيعود للمركب ذو الصيغة التالية: $Mg_4Ta_2O_9$ والذي بنيته البلورية سداسية الشكل.



الشكل (3.III): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$ المحضر عند درجة الحرارة 1200°C لمدة يوم.



الشكل (4.III): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ المحضر عند درجة الحرارة 1200°C لمدة يوم.



الشكل (5.III): مخطط طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/3)}\text{Mg}_{4x/3}\text{O}_3$ المحضر عند درجة الحرارة 1200°C لمدة 24 ساعة

و انطلاقا من الدراسة التحليلية بواسطة حيود الأشعة السينية نقول أننا استطعنا معرفة الاطوار المتشكلة في تركيباتنا المحضرة ، كما أننا استطعنا كذلك أن نحدد القيمة العظمى لكمية (Mg) الداخلة في التركيبات السابقة والتي نلخصها في الجدول التالي:

(Nonstoichiometry)		اللاستكيومتري	الصيغة الكيميائية للمحلول الصلب	الخط
X_{limite}	$\gamma=NC-2$	عدد الشوارد NC		
?	+ x	2+x	$Li_{(1-x)}Ta_{(1-x)}Mg_{2x}O_3$	A
أكبر من 0.3	0	2	$Li_{(1-x)}Ta_{(1-\frac{x}{3})}Mg_{\frac{4x}{3}}O_3$	B
أكبر من 0.3	-x/5	2-x/5	$Li_{(1-x)}Ta_{(1-\frac{x}{5})}Mg_xO_3$	C
أقل من 0.3	-x/2	2-x/2	$Li_{(1-x)}TaMg_{\frac{x}{2}}O_3$	D

5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة البلورية للعينات

قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات المصنعة، باستخدام جهاز يعمل بضغط غاز الهليوم وهو من نوع (Accupyc 1330 Pycnometer) ، كما قمنا أيضا بحساب الكتلة الحجمية للمركبات المحضرة انطلاقا من المعلومات المستقاة من معطيات الأشعة السينية، وذلك باستعمال المعادلة التالية:

$$\rho(x) = \frac{ZM(x)}{N_{av}V(x)} \text{ ، حيث :}$$

$\rho(x)$: الكتلة الحجمية

Z : عدد ذرات الخلية الأولية

M (x) : الكتلة المولية

N_{av} : عدد أفوقادرو

V (x) : حجم الخلية الأولية.

ولحساب وسائط الشبكة البلورية نستعمل العلاقة التالية: $\left(\frac{1}{d^2}\right) = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$ ، ولدينا

من حسابات الأشعة السينية قيم الوسيط (d).

1.5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة للمحاليل الصلبة التالية: $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$

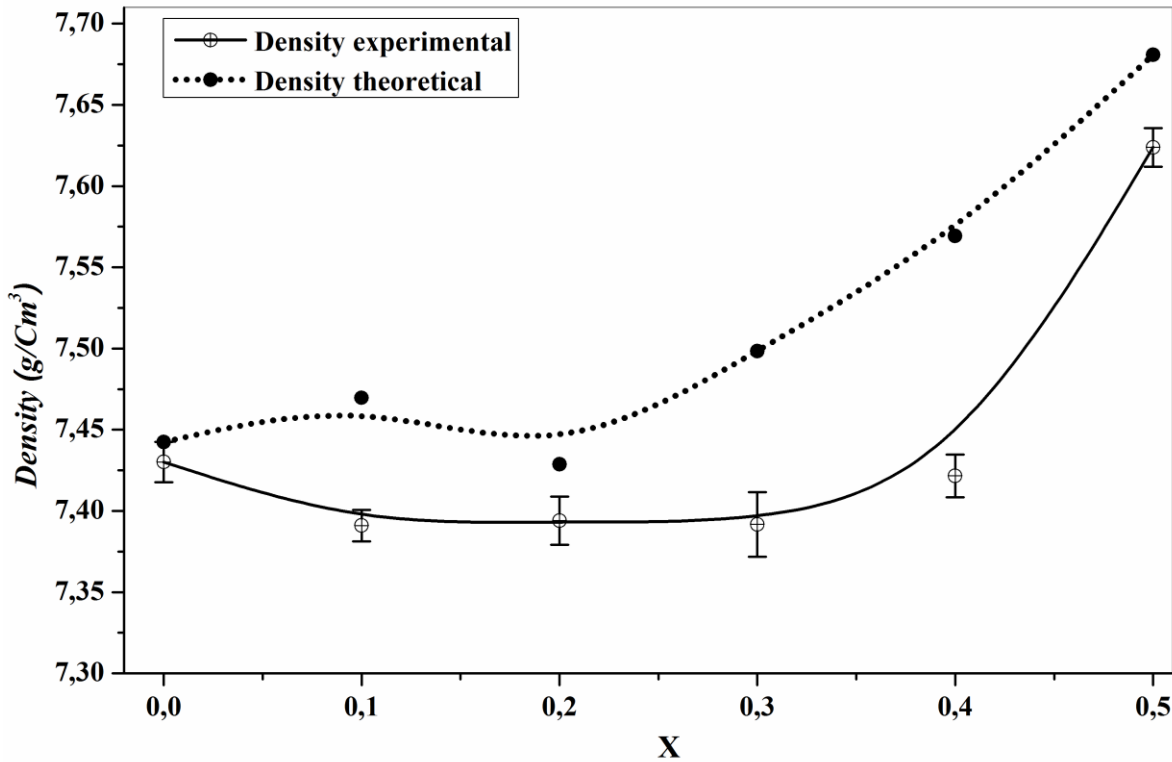
بعد تحضيرنا للمحاليل الصلبة المنبثقة من المعادلة التالية $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$ ، قمنا بتجهيز عينات و هذا لأجل حساب الكتلة الحجمية التجريبية للأطوار الناتجة، كما قمنا أيضا بحساب الوسائط الشبكية وكذا الكتلة الحجمية للمركبات و هذا انطلاقا من نتائج الأشعة السينية، أين قمنا بتلخيص النتائج في الجدولين 2.III و 3.III.

الجدول رقم 2.III: يمثل الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية للمحاليل الصلبة $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$

x	ρ (g.cm ⁻³) $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$	ρ (g.cm ⁻³) Ta_2MgO_6	ρ_{th} (g.cm ⁻³) للخليط	ρ_{exp} (g.cm ⁻³)	$\Delta\rho$ (gcm ⁻³)
0.0	7,4423	-	7,4423	7.4301	0.0124
0.1	7,4697	-	7,4697	7.391	0.0097
0.2	7,4287	-	7,4287	7.394	0.0148
0.3	7,4428	7.8588	7.4984	7.3917	0.0199
0.4	7,4570	7.8321	7.5694	7.4215	0.0131
0.5	7,4767	7.8492	7.6808	7.6238	0.0118

الجدول رقم 3.III: التركيب المولي لأكاسيد المحاليل الصلبة $\text{Li}_{(1-x)}\text{TaMg}_{x/2}\text{O}_3$

x	التركيبية الكيميائية	التركيب المولي (% mol)			a (A°)	c (A°)
		Li_2O	Ta_2O_5	$(\text{MgO})_2$		
0.0	LiTaO_3	50	50	0	5.1523	13.7318
0.1	$\text{Li}_{0.9}\text{TaMg}_{0.05}\text{O}_3$	46.16	51.28	2.56	5.1556	13.6944
0.2	$\text{Li}_{0.8}\text{TaMg}_{0.1}\text{O}_3$	42.11	52.63	5.26	5.1655	13.7473
0.3	$\text{Li}_{0.7}\text{TaMg}_{0.15}\text{O}_3$	37.84	54.05	8.11	5.1644	13.7573
0.4	$\text{Li}_{0.6}\text{TaMg}_{0.2}\text{O}_3$	33.33	55.56	11.11	5.1594	13.7879
0.5	$\text{Li}_{0.5}\text{TaMg}_{0.25}\text{O}_3$	28.57	57.14	14.29	5.1680	13.7362



الشكل (6.III): تغير الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية للنظام $Li_{(1-x)}TaMg_{x/2}O_3$ بدلالة x

يمثل منحنى الشكل (6.III)، تغير الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية بدلالة x، للمحاليل الصلبة الجامدة التالية $Li_{(1-x)}TaMg_{x/2}O_3$ ، أين نرى أنّ الكتلة الحجمية تساوي (7.4301 g.cm^{-3}) وهي قريبة من القيمة النظرية (7.4423 g.cm^{-3}) وهذا قبل إضافة أكسيد المغنيزيوم للتركيبية، ثم نلاحظ أن هناك تناقص طفيف في الكتلة الحجمية إلى غاية (7.391 g.cm^{-3}) عند ($x=0.1$) وهي توافق نسبة مولية من أكسيد المغنيزيوم تقدر بحوالي (2.56 % mol)، كما نلاحظ ثبوت في الكتلة الحجمية في المجال [0.3-0.1] ثم يليه ارتفاع قليل حيث تبلغ الكتلة الحجمية عند ($x=0.4$) و التي توافق نسبة مولية من أكسيد المغنيزيوم قدرها (11.11 % mol) القيمة ($7.42155 \text{ g.cm}^{-3}$)، وفي المجال [0.5-0.4] نلاحظ ارتفاع ملحوظ في الكتلة الحجمية حيث تبلغ قيمتها العظمى (7.6238 g.cm^{-3})، عند القيمة $x=0.5$ ، و هو يتوافق تقريبا مع المنحنى النظري.

إنّ الزيادة في الكتلة الحجمية في المجال [0.5-0.4]، راجع إلى وجود في هذه الحالة طوران، الأول للطور الأم ($LiTaO_3$) و الثاني يرجع إلى المركب Ta_2MgO_6 ، و نرى أيضا أنه كلما زادت النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم تزداد معه النسبة المولية لأكسيد التنتاليوم، و نقصان نسبة أكسيد الليثيوم، مما يؤدي إلى زيادة نسبة الطور Ta_2MgO_6 ، و هذا يؤدي إلى زيادة الكتلة الحجمية.

2.5.1.III. قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة للمحاليل الصلبة التالية: $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$

بعد تحضيرنا للمحاليل الصلبة المنبثقة من معادلة الخط C، قمنا بتجهيز عينات و هذا لأجل حساب الكتلة الحجمية للأطوار الناتجة، كما قمنا أيضا بحساب الوسائط الشبكية وكذا الكتلة الحجمية للمركبات وهذا انطلاقا من نتائج الأشعة السينية، أين قمنا بتدوين النتائج في الجدولين 4.III و 5.III

الجدول رقم 4.III: يمثل الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية للمحاليل الصلبة $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$

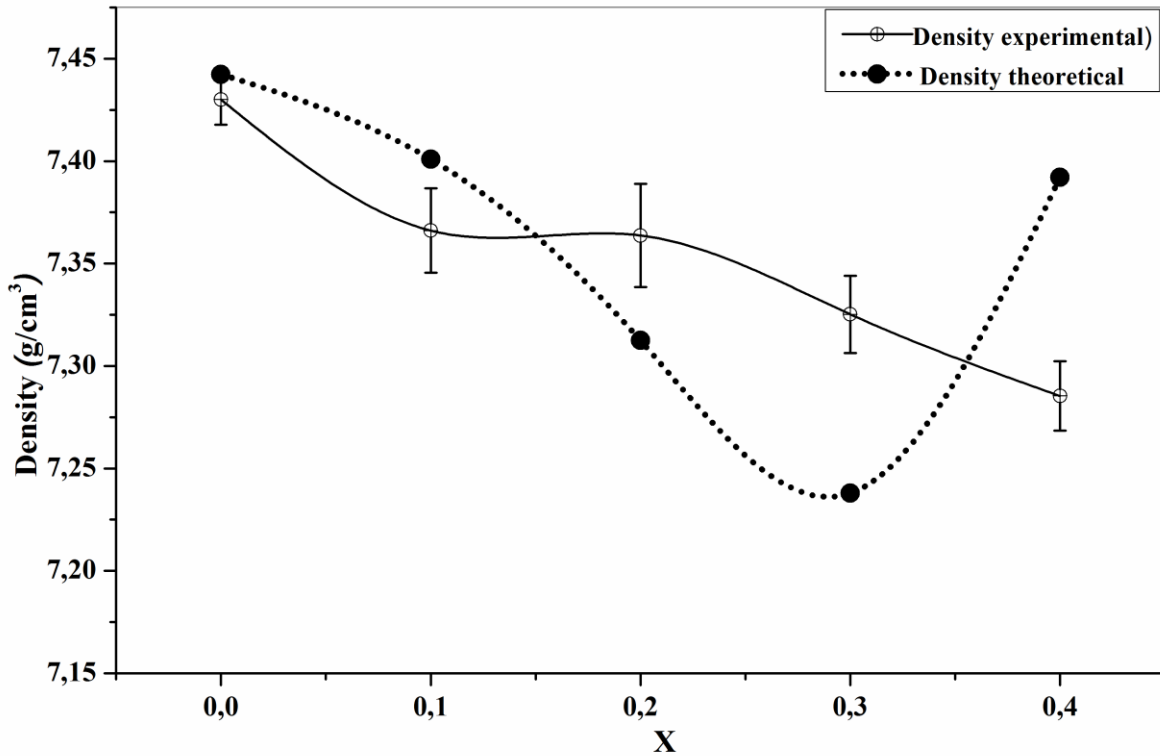
x	ρ (g.cm ⁻³) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$	ρ (g.cm ⁻³) $\text{Ta}_4\text{Mg}_2\text{O}_{12}$	ρ (g.cm ⁻³) للخليط	ρ_{exp} (g/cm ⁻³)	$\Delta\rho$ (g/cm ⁻³)
0.0	7.4423	-	7.4423	7.4301	0.0124
0.1	7.4009	-	7.4009	7.3661	0.0205
0.2	7.3125	-	7.3125	7.3637	0.0251
0.3	7.2379	-	7.2379	7.3252	0.0188
0.4	7.2248	7.9773	7.3921	7.2854	0.0169

الجدول رقم 5.III: التركيب المولي لأكاسيد المحاليل الصلبة $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$

x	التركيبية الكيميائية	التركيب المولي (%mol)			a (A°)	c (A°)
		Li ₂ O	Ta ₂ O ₅	(MgO) ₂		
0.0	LiTaO ₃	50	50	0	5.1523	13.7318
0.1	Li _{0.9} Ta _{0.98} Mg _{0.1} O ₃	45.45	49.5	5.05	5.1478	13.7224
0.2	Li _{0.8} Ta _{0.96} Mg _{0.2} O ₃	40.82	48.98	10.2	5.1556	13.7349
0.3	Li _{0.7} Ta _{0.94} Mg _{0.3} O ₃	36.08	48.45	15.47	5.1575	13.7535
0.4	Li _{0.6} Ta _{0.92} Mg _{0.4} O ₃	31.25	47.92	20.83	5.1476	13.7187

يمثل منحنى الشكل (7.III)، تغير الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية بدلالة x، للمحاليل الصلبة الجامدة التالية $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ، أين نرى أنّ الكتلة الحجمية تتناقص بدلالة x، من القيمة 0.0 إلى غاية 0.1، ثم نلاحظ أن هناك ثبوت في الكتلة الحجمية إلى غاية 0.2، أين تبدأ مرة أخرى في التناقص تدريجيا حتى تصل إلى القيمة (7.2854 g.cm⁻³)، كما نلاحظ أيضا أنّ هناك توافق بين المنحنى النظري والمنحنى التجريبي إلى غاية القيمة (x=0.3).

إنّ النقصان في الكتلة الحجمية راجع إلى النقصان المسجل في النسبة المولية لأكسيد التنتاليوم على حساب زيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم، و هذا يؤدي إلى نقصان في الكتلة الحجمية كلما زادت نسبة أكسيد المغنيزيوم.



الشكل (7.III): تغير الكتلة الحجمية التجريبية للنظام $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/5)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ بدلالة كمية (Mg).

3.5.1.III قياس الكتلة الحجمية و وسائط الشبكة للمحاليل الصلبة التالية: $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/3)}\text{Mg}_{4x/3}\text{O}_3$

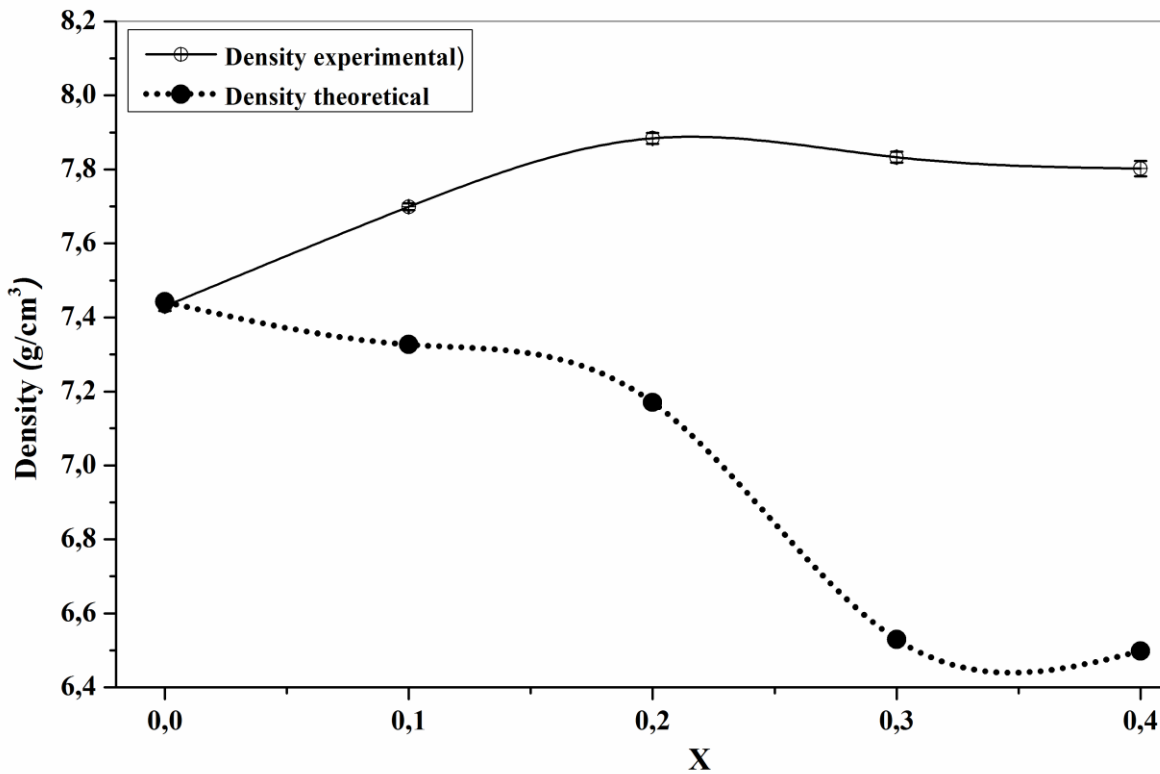
بعد تحضيرنا للمحاليل الصلبة المنبثقة من المعادلة التالية، $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/3)}\text{Mg}_{4x/3}\text{O}_3$ ، قمنا بتجهيز عينات و هذا لأجل حساب الكتلة الحجمية للأطوار الناتجة، كما قمنا أيضا بحساب الوسائط الشبكية وكذا الكتلة الحجمية للمركبات وهذا انطلاقا من نتائج الأشعة السينية، أين قمنا بتدوين النتائج في الجدولين 6.III و 7.III.

الجدول رقم 6.III: يمثل الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية للمحاليل الصلبة $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/3)}\text{Mg}_{4x/3}\text{O}_3$

x	ρ (g.cm ⁻³) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ta}_{(1-x/3)}\text{Mg}_{4x/3}\text{O}_3$	ρ (g.cm ⁻³) $\text{Ta}_2\text{Mg}_4\text{O}_9$	ρ (g.cm ⁻³) للخليط	ρ_{exp} (g/cm ⁻³)	$\Delta\rho$ (g/cm ⁻³)
0.0	7.4423	-	7.4423	7.4301	0.0124
0.1	7.327	-	7.327	7.6991	0.0092
0.2	7.1704	-	7.1704	7.884	0.0149
0.3	7.1153	6.2643	6.5297	7.8328	0.0149
0.4	7.0053	6.2647	6.4981	7.8023	0.0208

الجدول رقم 7.III: التركيب المولي لأكاسيد المحاليل الصلبة $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x/3)}Mg_{4x/3}O_3$

x	التركيبية الكيميائية	التركيب المولي (% mol)			a (Å)	c (Å)
		Li ₂ O	Ta ₂ O ₅	(MgO) ₂		
0.0	LiTaO ₃	50	50	0	5.1523	13.7318
0.1	Li _{0.9} Ta _{0.967} Mg _{0.133} O ₃	45	48.35	6.65	5.1526	13.7402
0.2	Li _{0.8} Ta _{0.933} Mg _{0.267} O ₃	40	46.65	13.35	5.16	13.79
0.3	Li _{0.7} Ta _{0.9} Mg _{0.4} O ₃	35	45	20	5.15096	13.7333
0.4	Li _{0.6} Ta _{0.867} Mg _{0.533} O ₃	30	43.35	26.65	5.15098	13.7332



الشكل (8.III): تغير الكتلة الحجمية التجريبية للنظام $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x/3)}Mg_{4x/3}O_3$ بدلالة كمية (Mg).

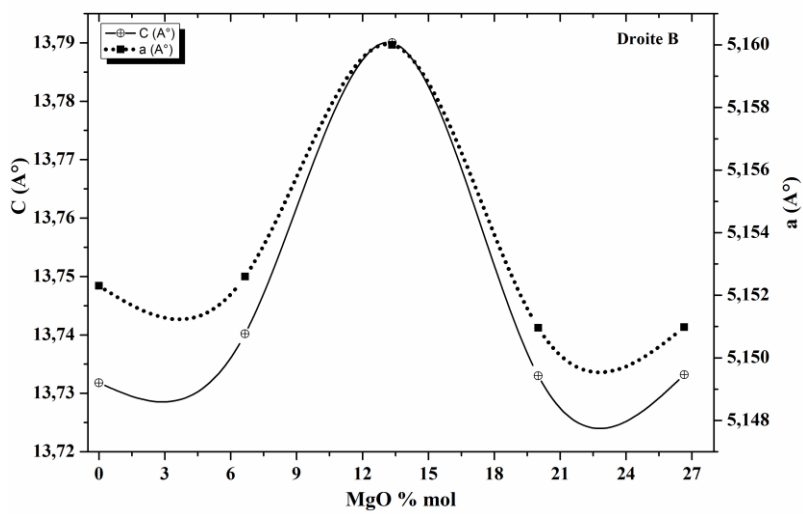
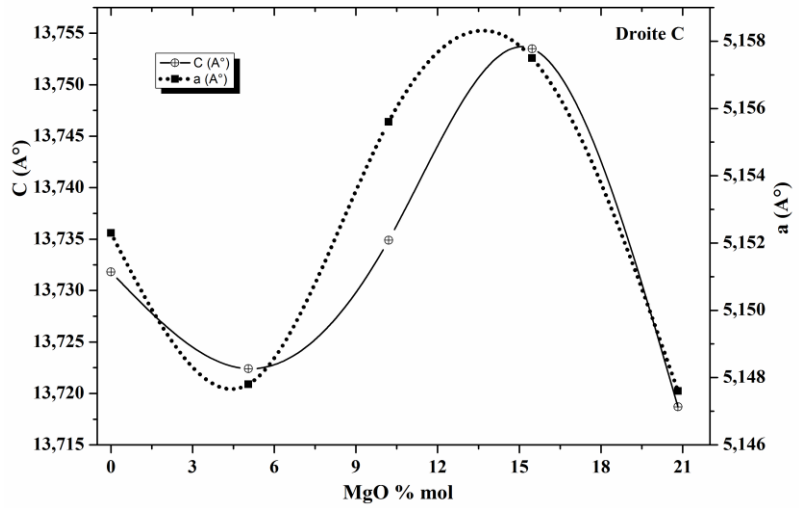
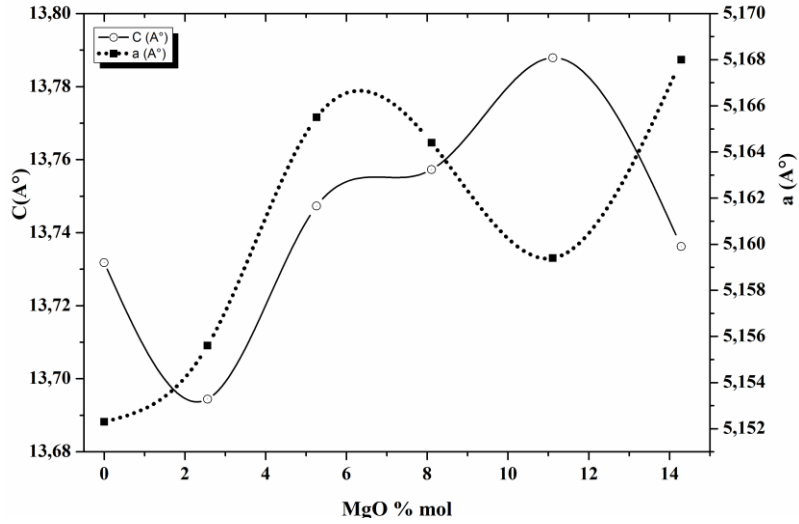
يمثل منحنى الشكل (8.III)، تغير الكتلة الحجمية التجريبية و النظرية بدلالة x ، للمحاليل الصلبة الجامدة التالية $Li_{(1-x)}Ta_{(1-x/3)}Mg_{4x/3}O_3$ ، أين نرى أنّ الكتلة الحجمية تزداد بزيادة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم الى غاية (x=0.2) ثم تتناقص قيمة الكتلة الحجمية في المجال من x=0.2 إلى غاية x=0.4، أين تبلغ أقصى قيمة للكتلة الحجمية عند x=0.2 ، (7.884 g.cm⁻³). إن الزيادة في الكتلة الحجمية في المجال من x=0.0 إلى غاية x=0.2 راجع إلى عدم تأثير زيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم الداخلة في التركيبة الموجودة أي أن المركب لم يصل إلى حالة التشبع، و التي يؤدي فيها المركب إلى زيادة حجم المادة، أما فوق هذه النسبة يظهر نقصان في الكتلة الحجمية سببه هو ظهور

طوران، الأول يعود للطور الأم (LiTaO_3) و الثاني يرجع إلى المركب $\text{Ta}_2\text{Mg}_4\text{O}_9$ ، مما يجعل حجم المادة يزداد و الذي بدوره يؤدي إلى نقصان في الكتلة الحجمية، و نرى أيضا أنه كلما زادت النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم كلما نقصت الكتلة الحجمية و هذا بزيادة نسبة الطور $\text{Ta}_2\text{Mg}_4\text{O}_9$ ، و الذي له كتلة حجمية أقل بكثير من الكتلة الحجمية للمركب (LiTaO_3).

III.4.5.1. تغير ثوابت الشبكة البلورية بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم

يمثل منحنى الشكل (9.III)، تغير وسائط الشبكة البلورية بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم للمحالييل الصلبة المنبثقة من المعادلات D و C و B على الترتيب، حيث نرى من منحنى الشكل (9.III)، (معادلة الخط D)، أن تغير كل من الثابت C و a، أن ثابت الشبكة البلورية c يتناقص بزيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم إلى غاية النسبة (2.56 mol)، ثم تتزايد قيمته بزيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم إلى غاية (x=0.4) ثم تبدأ في التناقص ابتداء من القيمة (x=0.4) فما فوق، وهذا يعني أن فوق هذه النسبة يصبح المركب مشبعا وبالتالي تميل الكمية الزائدة إلى تشكيل طور آخر، و هذا ما أكدته نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية، نفس الشيء نلاحظه في قيمة الوسيط a أين تتزايد قيمته إلى غاية (x=0.2) ثم تتناقص في المجال من x<0.3 إلى غاية (x=0.4)، ثم تتزايد فوق هذه القيمة، إنَّ النقصان في وسيط الشبكة البلورية C سببه ناتج عن تبادل كاتيوني بين كل Li^+ و Mg^{+2} ، حيث يؤدي نقصان Li^+ إلى تشوه في البنية و ظهور فراغات في أماكن الليثيوم، و إدراج فيها Mg^{+2} يحدث زيادة في الوسيط البلوري a، أما زيادة C في المجالات الأخرى بسبب زيادة نسبة أكسيد المغنيزيوم و كذا التنتاليوم مما يؤدي التبادل الكاتيوني بين Li^+ و Mg^{+2} و Ta^{+5} إلى زيادة كل من c و a، اما التناقص الحادث في المجال الأخير فيرجع إلى النسبة المولية الكبيرة لأكسيد المغنيزيوم و التي تؤدي إلى تشكيل طور آخر مع الطور الأم.

أما معادلة الخط C فنلاحظ أنَّه يحدث تناقص للوسيطين بزيادة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم، إلى غاية القيمة (x=0.1)، و هذا راجع إلى نقصان كل من كاتيونات Li^+ و Ta^{+5} وتبادلهم مع Mg^{+2} مما يحدث تشوه في البنية يؤدي نقصان في الوسائط، ثم نرى زيادة في قيمة الوسائط كلما زادت النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم، و فوق القيمة (x=0.2) يحدث نقصان في الوسائط سببه تكوين ميلان الزيادة المفرطة في اكسيد المغنيزيوم إلى تشكيل طور آخر مع التنتاليوم مما يؤدي إلى نقصان في الوسائط البلورية، و تقريبا يحدث نفس الشيء لمحالييل معادلة الخط B.

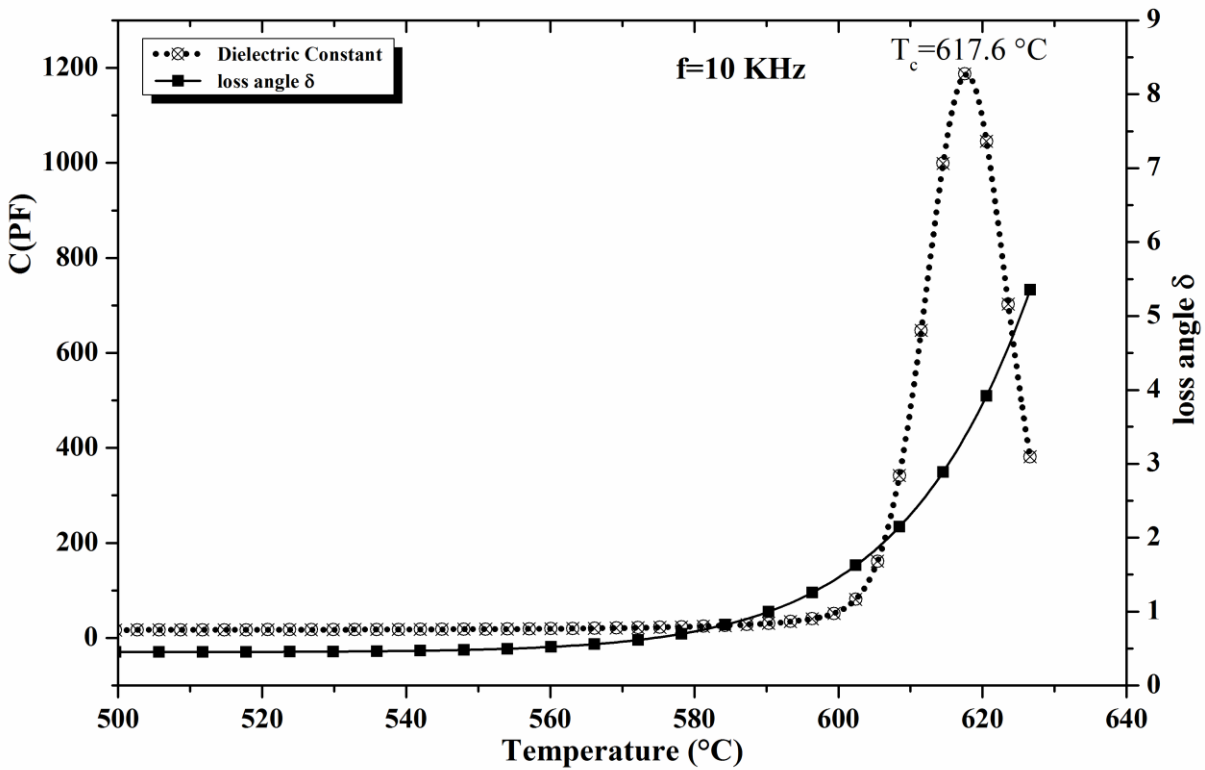


الشكل (9.III): تغير ثوابت الشبكة البلورية a و c بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم لمحاليل الخطوط، D و C و B

III.6.1. قياس ثابت العزل الكهربائي

قمنا بتحضير عينات ذات تراكيز مختلفة و هذا حسب كل معادلة خطأ، اين تم صناعة عينات ذات أشكال اسطوانية ، ثم قمنا بتليدها عند درجة حرارة توافق 1500°C ، و هذا للحصول على عينات ذات نسبة تليد عالية، و بعدها قمنا بتجهيز العينات لتصبح معدة لدراسة خواصها العزلية، و بما أن العينات المصنعة عازلة كهربائيا فلا نستطيع قياس سعة المكثف لهذا العازل إلا إذا جعلنا طبقة ناقلة فوق لبوسيه، ونحن استخدمنا فوق سطوح عيناتنا طبقة ناقلة من ماء الفضة، ثم وضعنا العينات في الفرن عند درجة حرارة معينة لتثبيت ماء الفضة على اسطح العينة، و منه قمنا بقياس سعة المكثف بدلالة درجة الحرارة، و ذلك باستخدام تجهيز معد لذلك (الفصل الثاني).

يمثل منحنى الشكل (10.III) ، تغير السعة و الفقدان العزلي بدلالة درجة الحرارة، أين نرى هناك قمة عالية جدا عند درجة الحرارة 617°C و هي درجة حرارة كيري أين عندها يحدث تحول طوري للمركب من الفيروكهربائية إلى الباراكهربائية، إن النتائج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج المجودة من طرف الباحثين [34] ، برغم الاختلاف في طرق التحضير و التي لها كبيرة في التأثير على الخصائص، اما بالنسبة للفقد العزلي فنلاحظ أنه ضعيف.

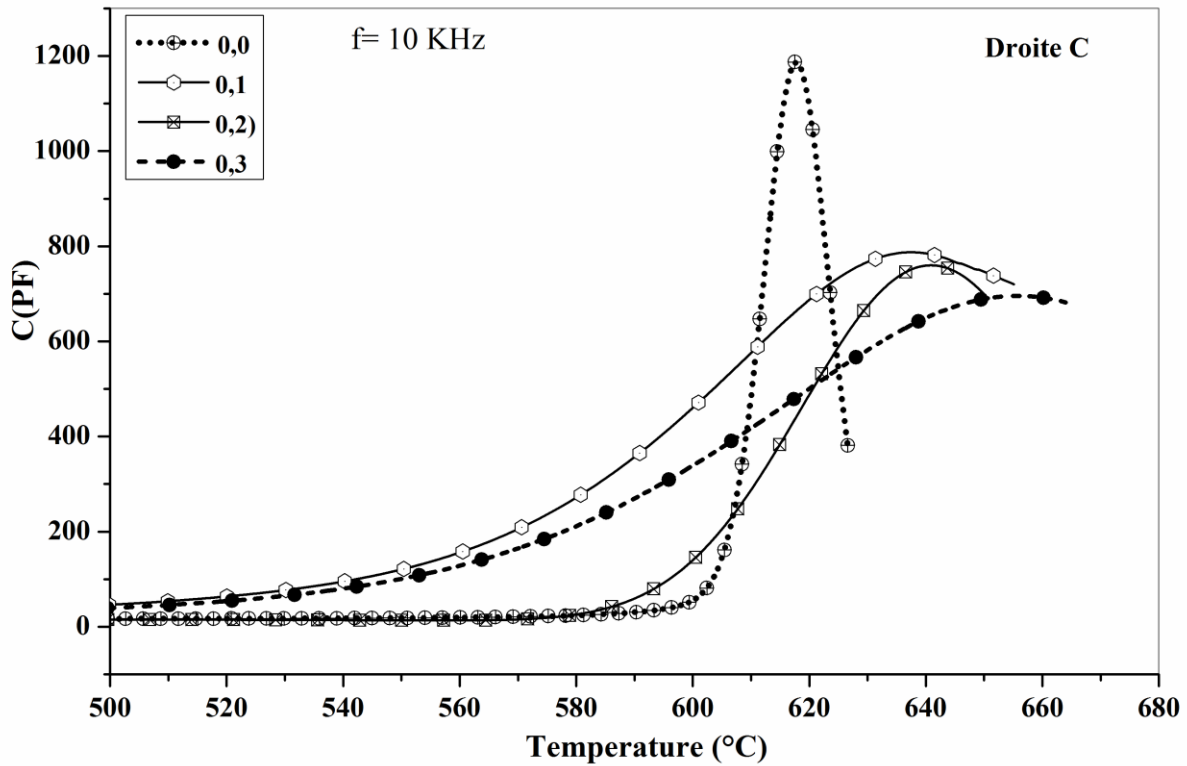
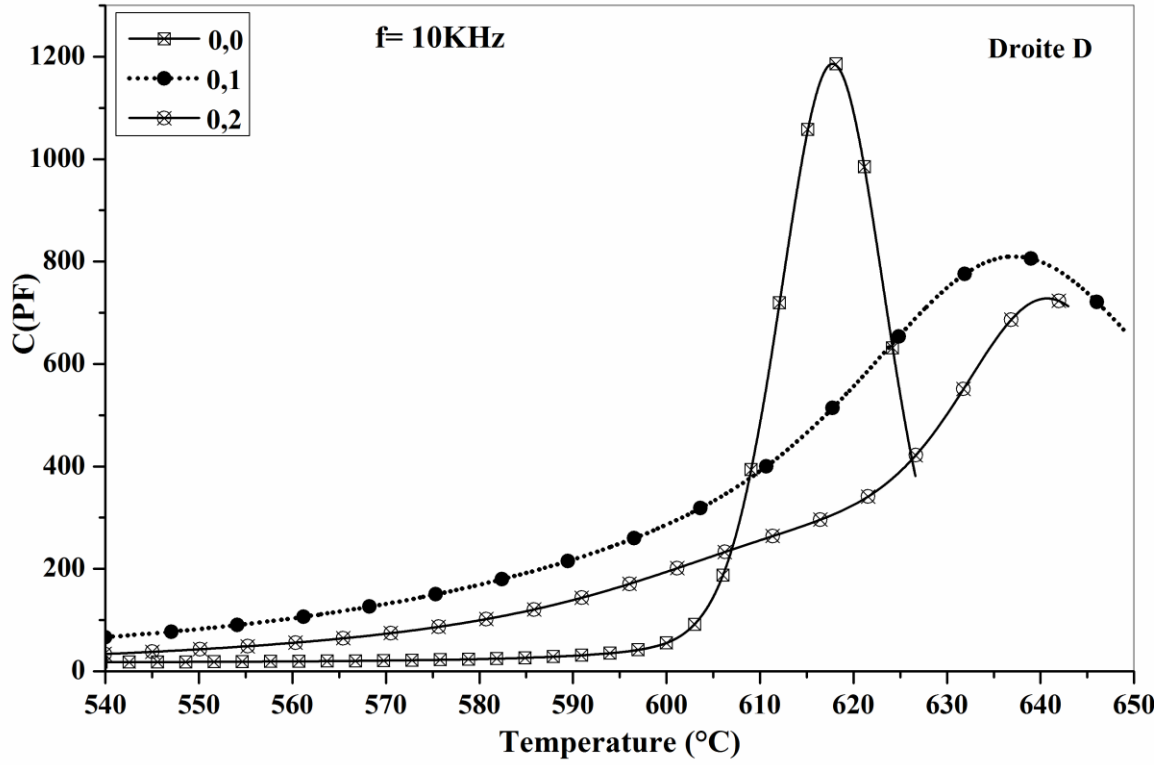


الشكل (10.III): تغير السعة و الفقدان العزلي بدلالة درجة الحرارة للمركب LiTaO_3 .

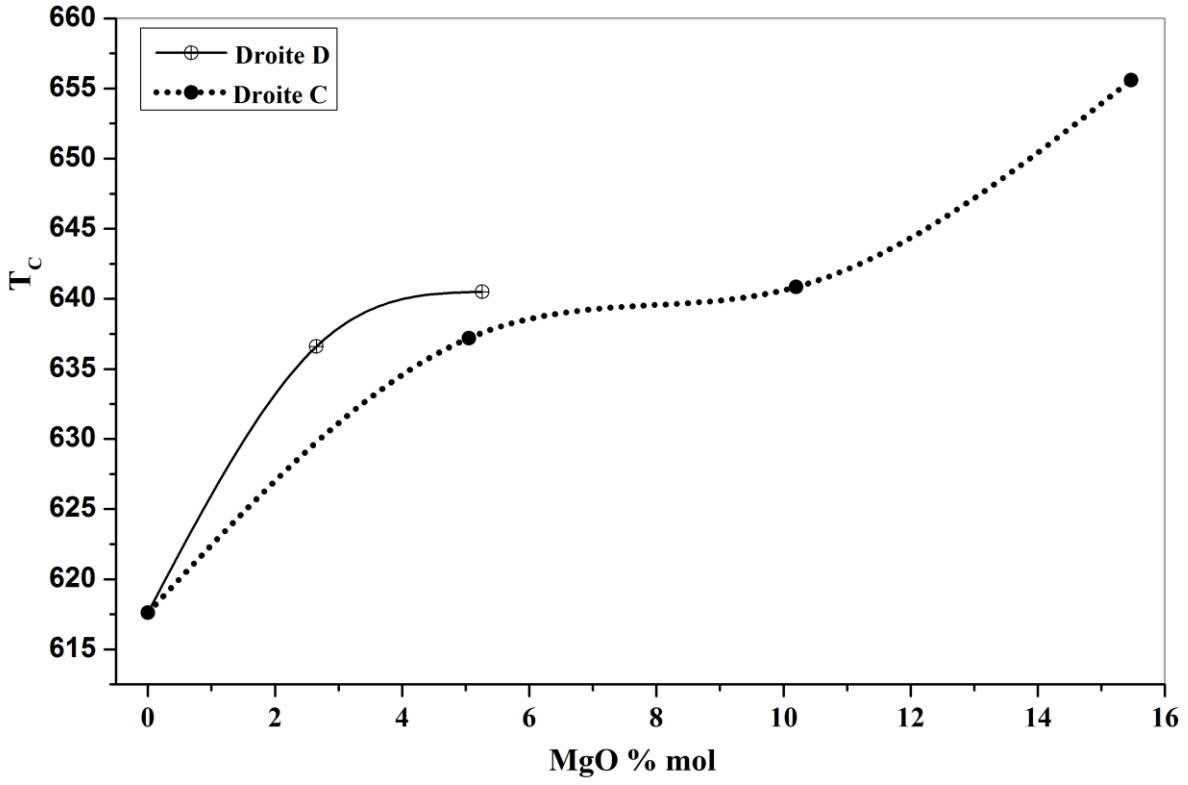
يمثل منحنى الشكل (11.III) ، تغير السعة بدلالة درجة الحرارة، لمحاليل معادلات الخطوط D و C أين نرى هناك تأثير لأكسيد المغنيزيوم على درجة حرارة كيري (T_c) ، فكلما زادت نسبة أكسيد المغنيزيوم إلى غاية النسبة الحدية ، تزداد درجة حرارة كيري ، أي أنّ مجال تحول طور المادة يزداد مجاله الحراري.

يمثل منحنى الشكل (12.III) ، تغير درجة حرارة كيري بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم لمحاليل معادلات الخطوط D و C أين نرى أنه كلما زادت نسبة أكسيد المغنيزيوم تتغير درجة حرارة كيري، إن دخول Mg^{+2} في $LiTaO_3$ يصاحبه خلق مواقع فجوية في الليثيوم بسبب التبادل الأيوني بين Mg^{+2} و Ta^{+5} ، و الذي يحدث تغيرات في درجة حرارة كيري.

إن التغير في الخواص العزلية للمحاليل الجامدة السابقة، ليس سببه فقط هو التبادل الأيوني، و لكن الشروط و الظروف التجريبية لها دور أساسي أيضا في تغير الخواص، و كذا العمل في وجود الهواء أو غاز الأوكسجين كوسط كذلك يغير من الخواص العزلية للمواد.



الشكل (11.III): تغير السعة بدلالة درجة الحرارة لمحاليل معادلات الخطوط D و C.



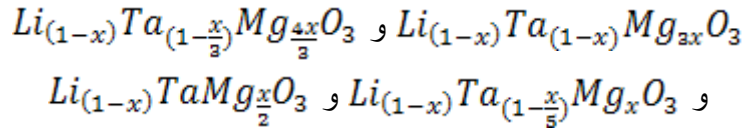
الشكل (12.III): تغير درجة حرارة كيري بدلالة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

إنَّ أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكنا من تحضير مادة تنتاللات الليثيوم (LiTaO_3) (خالية من أية شوائب) انطلاقاً من مركب Ta_2O_5 و كربونات الليثيوم المخبرية، وذلك بإضافة هذين المركبين لبعضهما وذلك حسب الصيغة الستكيومترية لمادة (LiTaO_3) ، حيث يتحول هذا الخليط إلى LiTaO_3 كلياً عند درجة الحرارة 1200°C لمدة زمنية معينة، حيث تتم هذه العملية بعدة مراحل وهذا من أجل المحافظة على عدم تبخر الليثيوم مع ثاني أكسيد الكربون.

قمنا بصناعة عينات مخبرية من LiTaO_3 مطعمة بأكسيد المغنيزيوم وذلك بالاستعانة بمخططات التوازن الثلاثية التي أنجزت من قبل، فاستطعنا الحصول على أربع معادلات وهي كالتالي:



قمنا بتغيير x فحصلنا على محاليل صلبة معدة لدراسة خصائصها الفيزيائية و العزلية. ومن خلال الدراسة التحليلية بواسطة الأشعة السينية استطعنا معرفة الأطوار المتشكلة وكذا القيمة الحدية لكمية Mg الداخلة في التركيب.

ومن خلال حسابات الكتلة الحجمية للمحاليل الصلبة الناتجة وجدنا أن الكتلة الحجمية تقريبا لا تتغير و إن تغيرت في بعض المحاليل فهو طفيف وهذا في المجال المحدود لكمية Mg ، كما وجدنا أيضا أن وسيط الشبكة البلورية C يتزايد كلما زادت كمية لمركبات Mg وذلك دائما في المجال المحدود لكمية Mg . كما قمنا أيضا بحساب السعة للعينات المحضرة و تحديد درجة حرارة كيري التي عندها يحدث تحول طوري للمادة من الحالة الفيروكهربائية إلى الباراكهربائية، أين وجدنا أن هذه الأخيرة تتغير بزيادة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم.

المراجع

المراجع

- [01]- J. Szanics, T. Okubo and M. Kakihana., "Preparation of LiTaO₃ powders at reduced temperatures by a polymerized complex method", *Journal of Alloys and Compounds.*, 281 206-210 (1998).
- [02]- M. E. Lines and A. M. Glass., "Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials ", *Oxford University Press, Oxford .*, (1977).
- [03]- A. Rauber., "Current Topics in Materials Science ", *VOL.01, North-Holland, New York.* (1978).
- [04]- H.Hirano, *Ferroelectrics*, 1980,27,151.
- [05]- M.Fukuma, J. Noda and H.Iwasaki , *J.Appl.phys.*,1978,49,3693.
- [06]- J. Jackel, A . M. Glass, G. E. Peterson, C .E . Rice, D. H. Olson and J .J. Veselka , *J.Appl.phys.*,1984,55, 269
- [07] - V.A. Ganshin, Yu.N. Korkishko, *Phys. Status. Solidi.* 11 (1990) 119.
- [08] - S. Tascu, P. Moretti, S. Kostitskii, B. Jacquier, *Opt. Mater.* 24 (2003) 297.
- [09] - L. Salavcova, J. Spirkova, F. Ondracek, A. Mackova, J. Vacik, U. Kreissig, F. Eichhorn and R. Groetzschel " *Study of anomalous behaviour of LiTaO₃ during the annealed proton exchange process of optical waveguide's formation – comparison with LiNbO₃*“, *Optical Materials*, (2006) .
- [10] B. Matthias and J. P.Remeika, *Phys. Rev.*, 76, 1886, (1949).
- [11] D. C. Bradley and H. Holloway, *Can. J. Chem.* 39, 1818 (1961).
- [12] Y. Torii, T. Sekiya, T. Yamamoto, K. Koyabashi and Y. Abe, *Mat. Res. Bull.*,18, 1569-1574, (1983)
- [13] S.Kawakami, A. Tsuzuki, T. Sekiya, T. Ishikuro, M. Masuda and Y. Torii, *Mat.Re. Bull.* 20, 1435-1440, (1985)
- [14] A. Huanosta and A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 61 (12), 5386-5391,(1987)
- [15] Marcus Paul, M .Tabuchi and A. R. West. *Chem. Mater.* 9, 3206-3214, (1997)
- [16] M. E. Villafuerta-Castrejon, J. A. Azamar-Barries and B. Perez, *J. of Solid State Chemistry* , 140, 168-174, (1998).
- [17] Y.Repelin, E. Husson, F. Bennani and C. Proust. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 819-825, (1999).
- [18] S C. Abrahams, and J.L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1685. (1967)
- [19] S.C. Abrahams, W.C. Hamilton and A.Sequiera, *J. Phys.Chem.Solids*,28, 1693 (1967).

- [20] S.C. Abrahams, E. Buehler, W.C. Hamilton and S.C. Laplace, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 521 (1973)
- [21] S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr.* B42, 6 (1986)
- [22] L. Rebouta, P.J.M. Smulders, D.O. Boerna, F. Agullo-Lopez, M.F. da Silva and
- [23] H. Iwasaki, N. Ushida and T. Yamada, *Japan. J. Appl. Phys.* 6, 1336 (1967)
- [24] S. Wemple, M. DiDomenico and I. Camlibel, *Appl. Phys. Letters*, 12, 209, (1968)
- [25] A. M. Glass, *Physical Review*, 172, N2, (1968).
- [26] B.S. Razbirin, translated from *Fizika Tverdogo Tela*, 6, N°1, 316-317, (1964) (English transl. *Soviet Phys-Solid State*), 6, L54, (1964).
- [27]- F. I. Shvartsman, Kozhaev, S. A. Suslova, S. I. Sokolov, V. A., "Study of the phase diagram of the lithium oxide-tantalum pentoxide system", *Opt. -Alek. Prom-st.*, 45 [5] 35-36 (1978).
- [28]- Y. Schell Baskin, D. C., "Phase studies in the binary system MgO-Ta₂O₅", *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [4] 174-177 (1963).
- [29] Tareev, B., 1979, "Physics of Dielectric Materials", Mir Publishers, Moscow, P.106-189.
- [30] Sears, F. W., 1951, «Electricity and Magnetism», Addison – Wesley, London, P.170-194.
- [31] Pampuch, R., 1976, "Ceramic Materials: An Introduction to their Properties", Elsevier scientific Pub. Comp., Amsterdam, P.263-296.
- [32] "Permittivity". schools.matter.org.uk. Archived from the original on 2016-03-11.
- [33] Guillemet-Fritsch, S.; Lebey, T.; Boulos, M.; Durand, B. (2006). "Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ based multiphased ceramics" (PDF). *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (7): 1245. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.055.
- [34] EL MOSTAPHA LOTFI "Analyse de la corrélation entre structure et propriétés ferroélectriques de phases non – stoechiométriques isolés au voisinage de LiTaO₃ au sein des diagrammes ternaires Li₂O-Ta₂O₅-(CuO)₂ et Li₂O-Ta₂O₅-(WO₃)₂" THESE DE DOCTORAT D'ETAT, 2007.

ملخص

إنَّ الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مركب تننتالات الليثيوم باستعمال كربونات الليثيوم وأكسيد التننتاليوم ، ودراسة تأثير عنصر Mg على المحاليل الصلبة المرتبطة بالمركب LiTaO_3 و المنشئة من المخطط الثلاثي $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5-(\text{MgO})_2$. إن الخلائط المحضرة قمنا بسحقها يدويا ومعالجتها حراريا من 300 إلى 1200°C ، ومن خلال الدراسة التحليلية بواسطة الأشعة السينية استطعنا تحديد المركبات الناتجة وكذا معرفة حدية المغنيزيوم الداخل في المحاليل الصلبة اين وجدناها تُقاربُ القيمة $(x=0.3)$. إن الكتلة الحجمية للعينات الملبدة تم قياسها بواسطة جهاز قياس الكتلة الحجمية و الذي يعمل بمبدأ أرخميدس. أما بالنسبة لدرجة حرارة كيري فوجدنا أنَّ هذه الأخيرة تزداد بزيادة النسبة المولية لأكسيد المغنيزيوم المضاف إلى المحاليل الصلبة.

كلمات مفتاحية: LiTaO_3 ، درجة حرارة كيري، $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5-(\text{MgO})_2$

Abstract

The objective of this study is to develop Lithium tantalite using a Lithium carbonate and Tantalum oxide and investigate the effect of Mg compound of the solid solutions related to LiTaO_3 were isolated inside the ternary system $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5-(\text{MgO})_2$. Appropriate mixtures of raw materials were ground in an agate mortar before to be submitted to successive calcination at temperatures varying between 300 and 1200°C . X-ray crystallography have allowed to check the purity of the samples prepared and also to determine the limits of the solid solutions, the upper limits of the Mg in the solid solutions are approximately equal to $(x= 0.3)$. The density of sintered samples was measured using a densimeter and quantified according to the Archimedes principle. For all studied solid solution, the (T_c) compared with that LiTaO_3 increases for increase the molar rate of the magnesium oxide.

Keywords : LiTaO_3 Curie temperature ، $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5-(\text{MgO})_2$