

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: PH/MAT/17/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): سويح فوزية

تحت عنوان

تحضير المركب  $La_{(1-x)}Ba_xMnO_3$  بطريقة محلول هلام  
ودراسة الخواص البنيوية له

تمت المناقشة يوم 2023/06/24 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	د. بوسندل عبد المجيد
مشرفا ومقررا	جامعة المسيلة	د. بعجي نجيب
مساعد مؤطر	جامعة المسيلة	د. جملي عمر
مناقشا	جامعة المسيلة	د. سحنون فوزيل
مناقشا	جامعة المسيلة	د. حرايز مناد

السنة الجامعية: 2023/2022

## تشكرات

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات اللهم ليس بجدي واجتهادي وإنما بتوفيقك وبركتك على الحمد لله عند البدء وعند الختام، اللهم لك الحمد على التمام.

أود أن أعبّر عن شكري العميق إلى من أعاناني وتبعاني في إنجاز هذا البحث والذين لم يبخلا عليا بنصائحهم القيمة ومتابعتهم المستمرة، أساتذتي الأفاضل

### بعجي نجيب وسخنون فوضيل

فلهم مني كل الشكر والتقدير والعرفان لإشرافهم على هذه المذكرة وكذا المساهمة في إنجازها وعلى كل ما قدمه لي من عطاء.

أتوجه بشكري أيضا إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، بداية بالأستاذ

**بوصندل عبد المجيد** الذي أشكره على رئاسة لجنة المناقشة، وإلى الأستاذ

**سخنون فوضيل**، والأستاذ **حرايز مناد**، لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة، فهم أهل لسد خللها، سائلة الله الكريم أن يثيبهم عني خيرا.

وأقدم بشكري الجزيل إلى الأستاذ الكريم **جملي عمر** على مساعدته ومتابعته المستمرة لإنجاز هذا البحث. بخبرته القيمة التي ساهمت في إغناء المحتوى وتحسين جودة البحث.

كما لا يفوتني أيضا أن أتقدم بخالص الإمتنان لصديقتي **جلال فهمية** التي كانت رفيقة الدرب وشريكة لي في كل خطوة.

سوخ فوزية

# إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفي أما بعد:  
الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد  
بفضله تعالى مهداة إلى الوالدين الكرمين الا انه لا يكفي الشكر للتعبير عن مدى امتناني  
لهم. أتمنى أن يكون هذا الإنجاز الذي أحرزته في هذه المذكرة فخرًا لهما ويكون ردًا جميلًا  
على جهودهما العظيمة. حفظهما الله وأدامهما نور لدربي  
إلى من كانوا سندي ومصدر قوتي  
إخوتي وأخواتي  
إلى الأستاذة محادي عائشة وكل من ساعدني من قريب أو من بعيد

سوتح فوزية

## الفهرس

I.....	الفهرس.....
.....	تشكرات.....
.....	الاهداء.....
1.....	مقدمة عامة.....
3.....	المراجع.....

### الفصل الأول عموميات على البيروفسكايت

5.....	I. مركب البيروفسكايت.....
5.....	1.I. لمحة تاريخية.....
5.....	2.I. بنية البيروفسكايت.....
7.....	3.I. أنواع بنى البيروفسكايت.....
7.....	1.3.I. بنى البيروفسكايت البسيطة.....
7.....	2.3.I. بنى البيروفسكايت المعقدة.....
7.....	4.I. شروط استقرار بنى البيروفسكايت.....
7.....	1.4.I. عامل التحمل t (tolérance factor).....
8.....	2.4.I. تأثير يان تيلر (Jahn-Teller effect).....
9.....	3.4.I. تصنيف غلازر (Glazer).....
10.....	5.I. تطبيقات البيروفسكايت.....
10.....	1.5.I. الليزر.....
10.....	2.5.I. الخلايا الشمسية.....
10.....	3.5.I. مصابيح الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED).....
11.....	6.I. تعدد الأشكال Polymorphisme.....
11.....	7.I. التركيبة العامة $ABO_3$ .....
11.....	8.I. مركب $XMnO_3$ .....
12.....	9.I. مركب $LaMnO_3$ .....
13.....	المراجع.....

### الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

16.....	1.II. المقدمة.....
16.....	2. II. المواد الأولية المستعملة.....
16.....	3.II. تحضير العينات بطريقة محلول هلام مع الإحتراق.....
18.....	4.II. الأجهزة المستعملة في التحليل والدراسة.....
19.....	1.4.II. التحليل الحراري الكتلتي (TG).....
19.....	2.4.II. التحليل المسعري التفاضلي (DSC).....

19.....	3.4.II التحليل الحراري التفاضلي (DTA) .....
20.....	4.4.II جهاز حيود الأشعة السينية (DRX).....
21.....	5.4.II الميزان الكهرومغناطيسي والفرن الكهربائي.....
<b>الفصل الثالث النتائج التجريبية ومناقشتها</b>	
23.....	1.III دراسة نتائج قيم عامل التحمل .....
24.....	2.III الدراسة التحليلية الحرارية للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO .....
24.....	1.2.III التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي.....
26.....	3.III التحليل الموضوعي للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية.....
26.....	4.III تأثير سرعة المعالجة الحرارية على التحولات التي تحدث للهلام .....
28.....	5.III دراسة حركية وآلية تشكل الطور LMO بواسطة التحليل الحراري التفاضلي.....
35.....	6.III التحليل الكيفي لمركب $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ بدلالة درجة حرارة .....
38.....	7.III متوسط البعد البلوري .....
39.....	8.III خاتمة .....
40.....	المراجع .....
<b>الفصل الرابع</b>	
<b>المحور الأول: نظرية دالية الكثافة DFT</b>	
43.....	1.IV مقدمة .....
43.....	1.1.IV معادلة شرودينغر .....
44.....	2.1.IV نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory .....
47.....	2.IV طريقة الأمواج المستوية المزادة APW .....
48.....	3.IV طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (LAPW) .....
48.....	4.IV مبدأ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW .....
48.....	5.IV برنامج Wien2K .....
51.....	المراجع .....
<b>المحور الثاني: الدراسة النظرية</b>	
53.....	1.IV مقدمة .....
54.....	2.IV البنية البلورية للمركب $LaMnO_3$ .....
59.....	3.IV الخصائص البنيوية .....
59.....	1.3.IV ثوابت البنية .....
61.....	2.3.IV دراسة استقرار المركب $LaMnO_3$ .....
62.....	4.IV تحليل النتائج.....
63.....	المراجع .....
65.....	الخاتمة .....
.....	الملخص.....

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تعتبر مشكلة التلوث وتغير المناخ من أبرز التحديات التي يواجهها عالمنا اليوم، بسبب انبعاث غازات الاحتباس الحراري مثل ثاني أكسيد الكربون والفلوروكربونات، التي تساهم في زيادة درجة حرارة الأرض وتدمير طبقة الأوزون [1]. ومن بين المصادر الرئيسية لهذه الغازات هي الغازات المستخدمة في أنظمة التكييف والتبريد. لذا يتطلب البحث عن حلول فعالة لهذه المشكلة تكاملاً بين العلوم البيئية والتكنولوجيا باستعمال الطاقات الصديقة للبيئة والتي تسمح بتغيير آلية التبريد الملوثة بآليات أخرى منها التبريد المغناطيسي [2]، من بين أشهر العناصر في هذا المجال هو عنصر الغادولينيوم Gd [3] الذي تزداد درجة حرارته عند تعرضه لحقل مغناطيسي معين وعند ازالته تنخفض درجة حرارته. ومع الاهتمام المفرط لهذا العنصر وقلة الموارد الأولية له احتاج العالم الى بدائل ممكنة واقل تكلفة، ويعتبر البيروفسكايت من المركبات البارزة بالإضافة انه يمتلك جميع الخواص بدءاً من العوازل وصولاً إلى الموصلات الفائقة، مروراً انها مركبات ذات مقاومة مغناطيسية هائلة. لهذا فدراسة الخواص المغناطيسية الحرارية لهذه المركبات أصبح ضرورة وذلك لاستعمالها في التبريد المغناطيسي [4, 5].

من بين مركبات البيروفسكايت المغناطيسية مركب الـ  $\text{LaMnO}_3$  (من عائلة  $\text{ABO}_3$ ) الذي تم دراسته في سنوات التسعينات كبديل لعنصر الغادولينيوم، حيث يمكن التعديل في خواصها باستعمال شوائب، مثل تطعيم الانثانوم بالباريوم او الكالسيوم او السترونتيوم، وتعد تقنية مهمة لتعزيز خصائص المادة وتحسين أدائها في الخصائص المغناطيسية. من شأن هذا التطعيم ان يؤدي إلى تغيير في تركيب الشبكة البلورية والخصائص المغناطيسية للمركب مما يتيح فرصة استعماله في التبريد المغناطيسي عند درجات حرارة الغرفة.

يتناول هذا العمل تأثير تطعيم مركب  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  بالباريوم على بعض الخواص الفيزيائية حيث تم تحضيره بطريقة محلول هلام مع الاحتراق، سنعرض في هذه المذكرة كيفية تحضير وتحديد البنية البلورية باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق، ذلك بالاستعانة ببرنامج High Score، ودراسة خواصه البنيوية ومرافقة الدراسة التجريبية بدراسة نظرية لإيجاد الحالة الأساسية للمادة المدروسة. قسم البحث إلى أربع فصول رئيسية إلى جانب المقدمة والتي تناولنا فيها أهمية الموضوع وعرض الإشكالية والطرق المقترحة لحلها وخاتمة الموضوع التي كانت ملخص لأهم النتائج.

✓ **الفصل الأول:** عبارة عن دراسة مرجعية تطرقنا فيه إلى عموميات حول مركب البيروفسكايت، نبذة

تاريخية والوصف العام للبنية مع أهم تطبيقاتها.

✓ **الفصل الثاني:** تم التطرق فيه إلى الطريقة المتبعة في التحضير والأجهزة المستعملة في التحليل والقياس

للمساحيق المحضرة كما تناولنا بعض الطرق الرياضية لحساب حركية وآلية التبلور.

✓ **الفصل الثالث:** خصص للنتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها، نتائج التحليل الكيفي والكمي للـ  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ، دراسة وتحديد كل التحولات الطورية بدلالة درجة الحرارة، ثم دراسة وحساب طاقة التنشيط ومعامل افرامي في الحالتين ثبوت وتغير درجة الحرارة باستعمال جهاز التحليل الحراري. ودراسة البنية البلورية وتأثير زمن السحق عليها وعلى متوسط البعد البلوري للمركب المدروس، دراسة نتائج المتحصل عليها من جهاز انعراج الأشعة السينية ومعرفة البنية البلورية لكل تركيز. وحساب معامل التحمل  $t$  من قيم أنصاف الأقطار الايونية.

✓ **الفصل الرابع:** والذي يشغل الجانب النظري المدعم لدراسة التجريبية، وقد قسم إلى محورين المحور الأول خصص لمبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها المختلفة. بينما المحور الثاني يعرض الدراسة النظرية ومقارنتها مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول المركب المدروس وخاتمة بها أهم النتائج المتحصل عليها.

## المراجع

- [1] Pathak, A.K., et al., *Magnetoresistance and magnetocaloric effect at a structural phase transition from a paramagnetic martensitic state to a paramagnetic austenitic state in Ni 50 Mn 36.5 In 13.5 Heusler alloys*. Applied Physics Letters, 2010. **96** :(17)p. 172503.
- [2] Franco, V., et al., *Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices*. Progress in Materials Science, 2018. **93**: p. 112-232.
- [3] Koshkid'ko, Y.S., et al., *Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. **433**: p. 234-238.
- [4] Biswas, A., et al., *Magnetocaloric properties of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub>: Enhancement of refrigerant capacity and relative cooling power*. Journal of alloys and compounds, 2012. **545**: p. 157-161.
- [5] Tahiri, N., et al., *Magnetocaloric and thermoelectric properties of the perovskite LaMnO<sub>3</sub> material: A DFT study and Monte Carlo technique*. Phase Transitions, 2021. **94**(11): p. 826-834.

# الفصل الأول

عموميات على البيروفسكايت

## I. مركب البيروفسكايت

### 1.I. لمحة تاريخية

البيروفسكايت هي فئة من المواد التي تم اكتشافها لأول مرة من طرف العالم الالماني **Gustav Rose** في جبال الاورال عام 1839م، وتم تسميتها على اسم عالم المعادن الروسي **Lev Perovski** الذي وصفها لأول مرة، لم يتوصل العلماء والباحثون حتى القرن العشرين لإدراك إمكاناتها وخواصها لاستخدامها في مجموعة واسعة من التطبيقات من الموصلات الفائقة الناقلية إلى الخلايا الشمسية. في الستينيات من القرن الماضي اكتشف الباحثون أن بعض مركبات البيروفسكايت تمتلك موصلية فائقة في درجات الحرارة العالية نسبيا. في الثمانينيات اكتشفت خواصها المغناطيسية التي اهلتها للاستعمالات في مجال التخزين المغناطيسي. بداية من 2009م وجد ان لمركبات البيروفسكايت خصائص استثنائية تؤهلها لاستعمالها كخلايا شمسية. ومنذ ذلك التاريخ اصبحت موضوع بحث مكثف في العديد من مجالات علوم وهندسة المواد، بما في ذلك تحويل وتخزين الطاقة، والإلكترونيات والتبريد المغناطيسي وغير ذلك.

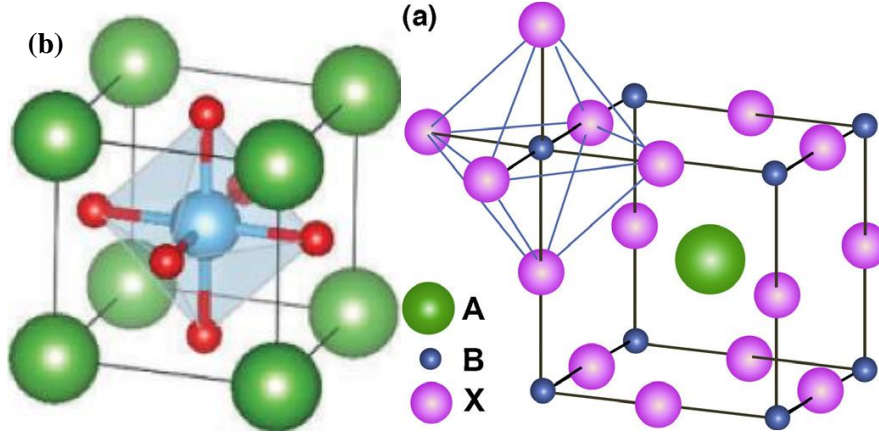
المركب الأصلي الذي تم العثور عليه هو أكسيد كالسيوم التيتانيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ) [1]، وتم استخدام اسم البيروفسكايت فيما بعد لوصف مجموعة عامة من الأكاسيد التي تحتوي على تراكيب مماثلة للتركيب  $\text{ABO}_3$  [2]. في بعض الحالات يتم تسمية حتى أشباه الأكاسيد ذات التراكيب المماثلة باسم بيروفسكايت. بالمقارنة مع أنواع الأكاسيد الأخرى مثل البيروكلور [3] تعتبر مركبات البيروفسكايت متعددة الاستخدامات إضافة أن لديها مجموعة واسعة من الخصائص التي تجعلها مفيدة في العديد من التطبيقات المختلفة [1].

### 2.I. بنية البيروفسكايت

بنية البيروفسكايت المثالية هي مكعبة بسيطة تنتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$ ، ذات الصيغة الكيميائية العامة المعروفة بـ  $\text{ABX}_3$ ، يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من ثماني الأسطح ( $\text{BX}_6$ ) مرتبطة ببعضها البعض كما هو موضح في الشكل (1.I). والمعادن المميزة لتشكل مركب البيروفسكايت في الشكل (2.I)

حيث يتم التنسيق في الشبكة البلورية كالتالي [4]:

- الكاتيون A محاط بـ 12 ذرات من النيون X.
- الكاتيون B محاط بـ 6 ذرات من النيون X.
- النيون X محاط بـ 4 ذرات من الكاتيون A وذرتين من الكاتيون B.



الشكل (1.I): رسم يوضح ثماني الوجوه  $BX_6$  في خلية البيروفسكايت [5].

من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات B و A مساويا إلى (+6)، تختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A و B وهذا لتعويض تكافؤ الأوكسجين الثلاثي الذي يبقى ثابتا (-6)، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة [6]. هناك طريقتان لوصف تموضع الذرات في بنية البيروفسكايت كما وموضح في الجدول (1.I).

جدول (1.I): مواضع الذرات في بنية البيروفسكايت [7]

<i>A</i> في المبدأ	<i>B</i> في المبدأ
$A(0,0,0)$	$B(0,0,0)$
$B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$A\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
$O_1\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$O_1\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
$O_2\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$O_2\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$
$O_3\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$O_3\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

H																	He	
Li	Be	A B X										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

الشكل (2.I): المعادن المميزة لتشكل مركب البيروفسكايت  $ABX_3$ .

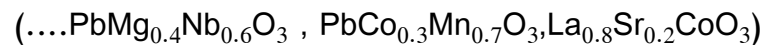
### 3.I أنواع بنى البيروفسكايت

#### 1.3.I بنى البيروفسكايت البسيطة

تشغل في هذه الحالة الكاتيونات A و B نوع واحد من الذرات مثل: ( $CaTiO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $KNbO_3$ ) [1]

#### 2.3.I بنى البيروفسكايت المعقدة

أما في هذه الحالة تشغل الكاتيونات A و B نوعين من الذرات او أكثر مثل:



#### 4.I شروط استقرار بنى البيروفسكايت

يتم اختيار مواقع الذرات الموضوعة على الكاتيونات A و B في التركيب البلوري وفقا للعلاقة بين أطوال نصف القطر الأيوني للكاتيونات والأنيون X. لهذا يعتمد استقرار مركبات البيروفسكايت على عدة عوامل نذكر منها ما يلي:

#### 1.4.I عامل التحمل t (tolérance factor)

عامل مهم لمعظم مركبات البيروفسكايت تم تعريفه من قبل العالم غولدشميت، حيث يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية ويمكن اعتباره أيضا مؤشرا لمعرفة نوع الخلية فتختلف قيمته من بنية إلى أخرى والجدول (I. 2) يبين تغير التركيب البلورية بناء على قيمة عامل التحمل t، والشكل (I. 3) يبرز كيفية الحصول على العلاقة (3) هندسيا [8]:

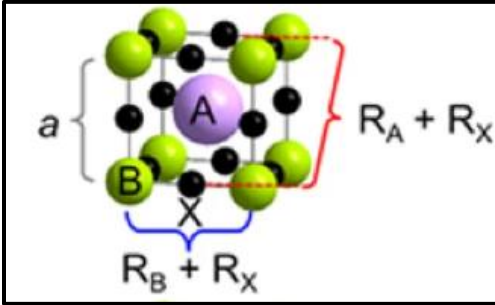
لدينا:

$$a) 2(R_A + R_B) = \sqrt{2}a \quad (1)$$

$$b) (R_A + R_B) = \frac{a}{2} \quad (2)$$

ومنه:

$$t = ((R_A + R_X)) / (\sqrt{2}(R_B + R_X)) \quad (3)$$



شكل (3. I) [9]

حيث:

$R_A$  هو نصف القطر الأيوني للكاتيون A

$R_B$  هو نصف القطر الأيوني للكاتيون B

$R_X$  هو نصف القطر الأيوني للكاتيون X

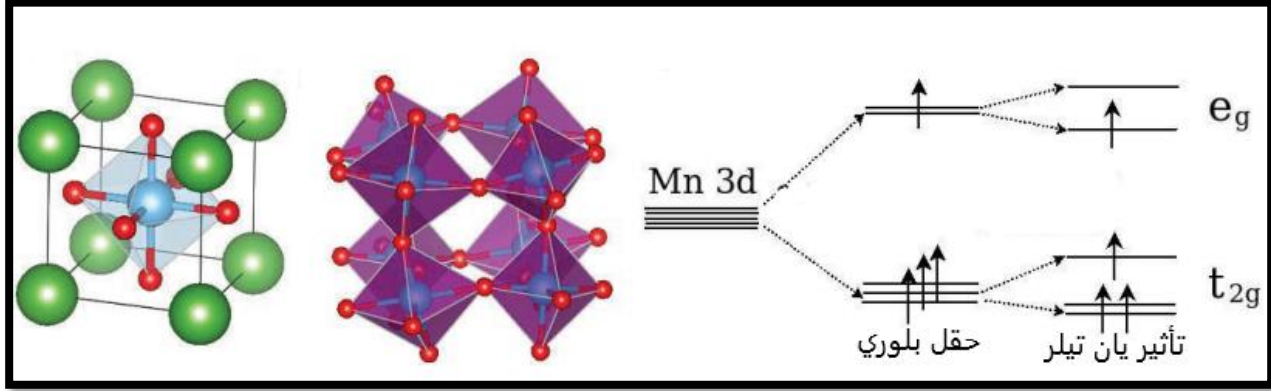
جدول (2.I): البنية البلورية المختلفة بناء على قيمة عامل التحمل t [10].

قيم عامل التحمل t	$t < 0,75$	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$1,06 < t < 0,99$	$t > 1,06$
البنية البلورية	إمينيت	معينية قائمة	رباعية قائمة	مكعبة	سداسية

#### 2.4.I. تأثير يان تيلر (Jahn-Teller effect)

يعرف تأثير يان تيلر على أنه يصف نوع من التشوهات بالاستطالة أو الانضغاط من حساب مقدار الانخفاض في طاقة استقرار المجال البلوري، وإن الترتيب الإلكتروني المنحلة في الجزيئات الغير خطية يكون غير مستقر ويخضع لتشوه والوصول إلى نظام لإزالة هذا الانحلال. بعبارة أخرى يحصل التشوه في ثماني السطوح عندما يكون الترتيب الإلكتروني غير مكافئ هذا، بذلك تكون الأنظمة الإلكترونية مشوهة وتعاني من تأثير يان تيلر. تتموضع الكاتيونات B في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3d إذ أن هذه الطبقة تمتلك خمس مدارات كما هو موضح في

الشكل (4 .I) [11-13].



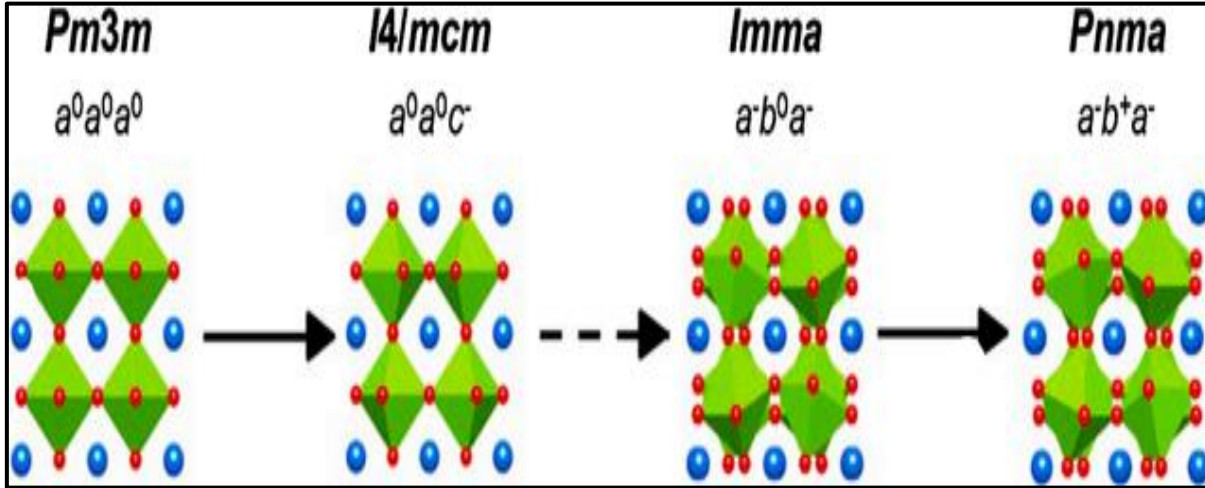
الشكل (4.I): رسم تخطيطي يوضح انقسام مستويات 3d للمجال البلوي وتشوهات يان تيلر [12].

### 3.4.I. تصنيف غلازر (Glazer)

وضع غلازر قبل أكثر من 20 عام مدونة لوصف التشوهات الزاوية في البيروفسكايت المكونة من ثماني الوجوه، وهي المعيار الذي يتم استخدامه لوصف هذه التشوهات، وقد أظهرت الدراسات أنه يوجد 23 نظام ميلان [14].

يتم وصف نظام الميل عن طريق تحديد دوران ثمانيات الوجوه حول كل من المحاور الثلاثة الكارتيزية الممكنة للبيروفسكايت المثالي، عندما يكون الجسم الثماني في بنية البيروفسكايت يميل بطريقة معينة يتسبب في إمالة ثماني الأوجه المجاورة، ومع ذلك في الممارسة العملية من الصعب للغاية تصور التأثير الكلي، لتحديد الدوران حول كل محور يكون بواسطة عاملين [15]:

- ❖ **العامل الأول:**  $a, b, c$  تميز قيمة الدوران حول تلك المحاور، بالنسبة لقيم الدوران حول المحاور الأخرى، على سبيل المثال تكون زاوية الدوران هي نفسها حول كل من المحاور الثلاثة فيتم استخدام نفس الحرف لكل محور، أو زاوية الدوران حول المحور  $c$  تكون مختلفة عن زاوية الدوران حول محاور  $a$  و  $b$ .
- ❖ **العامل الثاني:** يشير على أنه ما إذا كان دوران الثمانية في الطبقات المجاورة نفس الاتجاه (+) أو في الاتجاه المعاكس (-) حول المحور. يستخدم الرمز 0 للإشارة إلى عدم وجود دوران حول ذلك المحور. والشكل (5.I) يوضح بعض الأمثلة.



الشكل (5.1): رسم تخطيطي لتسلسل التحولات الطورية حسب تصنيف غلازر من أجل زمرة مختلفة [16].

### 5.1. تطبيقات البيروفسكايت

تشمل مواد البيروفسكايت العديد من التطبيقات غير التبريد المغناطيسي في مختلف المجالات أبرزها:

#### 1.5.1. الليزر

اكتسبت مؤخرًا البيروفسكايت اهتمامًا باعتبارها مادة واعدة لليزر نظرًا لخصائصه البصرية والإلكترونية الفريدة. مثل إنتاج كمية عالية من التلألؤ الضوئي، وقابلية ضبط الخصائص البصرية من خلال المحفزات والسباتك. يمكن تشغيل ليزر البيروفسكايت ( $\text{CsPbBr}_3$ ) في تكوينات مختلفة، مثل الليزر الباعث لسطح التجويف العمودي VCSELs (نوع من صمامات الليزر)، وليزر الألياف الضوئية، وأشعة الليزر الصغيرة لديهم تطبيقات محتملة في مجموعة متنوعة من المجالات [17].

#### 2.5.1. الخلايا الشمسية

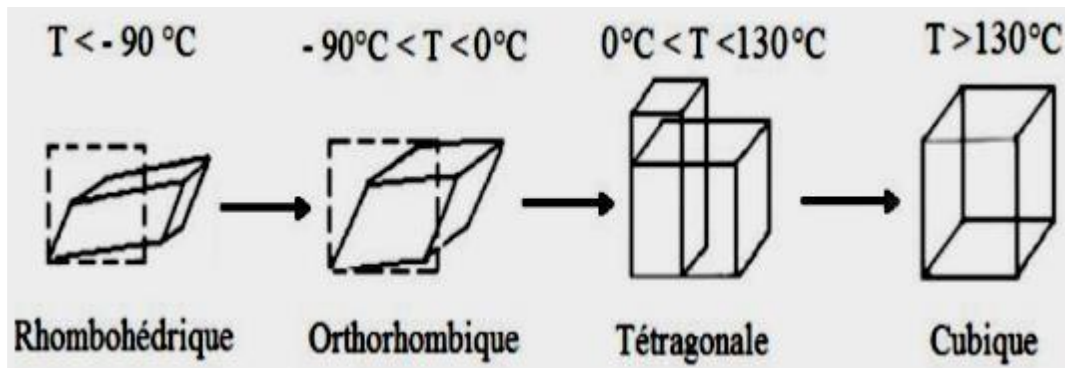
ظهرت خلايا البيروفسكايت الشمسية كبديل واعد للخلايا التقليدية القائمة على السيلكون، بسبب كفاءتها العالية وتكلفتها المنخفضة. لقد حققت بالفعل كفاءة تزيد عن 25%، وهو ما يضاهاه أفضل الخلايا الشمسية القائمة على السيلكون. لا يزال البحث مستمرًا لتحسين في متانة هذه الخلايا وطول عمره [18].

#### 3.5.1. مصابيح الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED)

تم استخدام البيروفسكايت في تطبيقات LED بشكل متزايد في السنوات الأخيرة، حيث يمكن استخدام البيروفسكايت في مكونات الإضاءة (LED) لتحقيق كفاءة أعلى وسطوع أفضل. تتميز البيروفسكايت بخصائص بصرية ممتازة، بما في ذلك عرض واسع للطيف ومعامل انكسار عال. كما أنها توفر أداءً حراريًا ممتازًا، مما يجعلها مادة جيدة للاستخدام في تقنية الـ LED وقد تم تصميم العديد من المصابيح باستخدام البيروفسكايت كمادة أساسية، مما يساعد على تحسين الكفاءة وخفض التكاليف في صناعة الإضاءة [19].

### 6.I. تعدد الأشكال Polymorphisme

هي خاصية في الكيمياء المواد تشير إلى قدرة المادة على وجود أشكال مختلفة بنفس التركيب الكيميائي والترتيب البلوري، وتختلف هذه الأشكال في الشكل والحجم والصلابة والخصائص الفيزيائية الأخرى. وتعتبر هذه الخاصية ظاهرة شائعة في علم البلورات والمواد، ويتم دراسة هذه الظاهرة لفهم خصائص المواد وتطبيقاتها المختلفة. حيث أشارت الدراسات إلى أن العديد من مواد البيروفسكايت تحتوي على عدة تعديلات في نظام البلوري. وبعض هذه التعديلات ذات أهمية كبيرة بالنسبة للخصائص الفيزيائية والتطبيقية للمواد. على سبيل المثال في مواد مثل  $BaTiO_3$  و  $KNbO_3$ ، حيث نلاحظ التحولات التالية عند زيادة درجات الحرارة [20]:



الشكل (6.I): تشوهات البلورية لأوكسيد  $BaTiO_3$  [21].

### 7.I. التركيبة العامة $ABO_3$

عُرفت أكاسيد البيروفسكايت ذات الصيغة العامة  $ABO_3$  كواحدة من المواد الواعدة بسبب وفرة الأكسجين، حيث تحظى البيروفسكايت باهتمام كبير نظرًا للتنوع في الخصائص التي تعرضها هذه المواد، اعتمادًا على اختيار العناصر A و B: مثلًا: المرونة الحديدية ferroélasticité ( $SrTiO_3$ )، والكهرباء الحديدية ferroélectricité ( $BaTiO_3$ ) والمضادة للكهرباء antiferroélectricité ( $PbZrO_3$ )، والمغناطيسية الحديدية ferromagnétisme ( $YTlO_3$ )، والمغناطيسية المضادة antiferromagnétisme ( $LaTiO_3$ ) إلخ.

### 8.I. مركب $XMnO_3$

جذبت أكاسيد البيروفسكايت المختلطة القائمة على المنغنيز اهتمامًا كبيرًا لمجموعة متنوعة من التطبيقات [22]، فنجد أن المركبات ( $XMnO_3$ ) ذات صيغة عامة لعائلة من المركبات، حيث يكون أي كاتيون X استبداله بالكاتيون الموجود في الموقع A في هيكل البيروفسكايت، في معظم المركبات لن تساهم الأيونات A في الحالات الإلكترونية التي تتحكم في النقل الأيوني أو الخواص المغناطيسية لأن غالبيتها مشكلة من العناصر القلوية أو الترابية النادرة مثل: الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم واللانثانوم. الكاتيون Mn يحتل موقع B في المركب والذي يحيط به ست

ذرات أوكسجين في تنسيق ثماني الوجوه. فهي تُدرس بسبب خصائصها المغناطسية والإلكترونية المثيرة للاهتمام [23].

### 9.I. مركب $\text{LaMnO}_3$

تُظهر أكاسيد البيروفسكايت ذات التركيبة العامة  $\text{LaMnO}_3$  ويتم اختصارها غالباً (LMO)، وهو عبارة عن مركب غير عضوي يتكون من ثماني الأوجه (ذرات الأوكسجين المحيطة بذرة المنغنيز المركزية) [24-25]. حيث يملك خصائص مثيرة للاهتمام كالمقاومة المغناطسية الهائلة وأثبت أن تلك الخصائص تعتمد بشكل قوي على طريقة التحضير [26].

## المراجع

- [1] ADJAL Meriem, H.N., *Les structures pérovskites en feuillets*.
- [2] Affandia, N.S.M., et al., *Proton Conduction in Perovskite Solid Electrolyte for Proton Ceramic Fuel Cell Application at Intermediate Temperatures: A Short Review*. Jurnal Kejuruteraan, 2023 :(1)35 . p. 59-63.
- [3] Youcef, B.C., *Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC<sub>3</sub> Etude du premier principe*. 2018, Université de Mostaganem.
- [4] Moure, C. and O. Peña, *Recent advances in perovskites: Processing and properties*. Progress in Solid State Chemistry, 2015. **43**(4): p. 123-148.
- [5] Park, N.-G., *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*. Materials today, 2015. **18**(2): p. 65-72.
- [6] CHOUIAH, M.A., *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites*. 2019, Université de Mostaganem.
- [7] BOUDALI, A., *Etude des propriétés structurales, Elastiques, Electroniques et Optiques des perovskites cubiques LaA<sub>1</sub>O<sub>3</sub> et XTiO<sub>3</sub> (X= Ca, Sr, Pb)*. 2011, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
- [8] Souza, E.C.C.d. and R. Muccillo, *Properties and applications of perovskite proton conductors*. Materials Research, 2010. **13**: p. 385-394.
- [9] Sato, T., et al., *Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 1-10.
- [10] Lamrani, N., *Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures perovskite complexe de type Ca<sub>1-x</sub>AxTi<sub>1-y</sub>BYO<sub>3</sub> (A= Sr, B= Zr,...)*. 2011, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou.
- [11] Varignon, J., M. Bibes, and A. Zunger, *Origins versus fingerprints of the Jahn-Teller effect in d-electron A B X<sub>3</sub> perovskites*. Physical Review Research, 2019. **1**(3): p. 033131.
- [12] Dong, S. and J.-M. Liu, *Recent progress of multiferroic perovskite manganites*. Modern Physics Letters B, 2012. **26**(09): p. 1230004.
- [13] Kugel, K.I. and D. Khomskii, *The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds*. Soviet Physics Uspekhi, 1982. **25**(4): p. 231.
- [14] Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
- [15] Woodward, P.M., *Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 199 :(1)53 .7p. 32-43.
- [16] Fisher, C.A., et al., *Structural phase transitions of LaScO<sub>3</sub> from first principles*. Materials Today Communications, 2021. **26**: p. 102048.
- [17] Chen, J., et al., *Perovskite quantum dot lasers*. InfoMat, 2020. **2**(1): p. 170-183.
- [18] Iqbal, M.W., et al., *DFT insights on the opto-electronic and thermoelectric properties of double perovskites K<sub>2</sub>AgSbX<sub>6</sub> (X= Cl, Br) via halides substitutions for solar cell applications*. Materials Science and Engineering: B, 2023. **290**: p. 116338.

- [19] Fu, P., et al., *Perovskite nanocrystals: synthesis, properties and applications*. Science bulletin, 2017. **62**(5): p. 369-380.
- [20] Adaika, K., *SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES  $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$* . 2015, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [21] Jona, F. and G. Shirane, *Ferroelectric crystals, international series of monographs on solid state physics*. 1962: Pergamon press Oxford, UK.:
- [22] Zou, G., et al., *A novel solid-gas process to synthesize  $LaMnO_3$  perovskite with high surface area and excellent activity for methane combustion*. Journal of natural gas chemistry, 2011. **20**(3): p. 294-298.
- [23] Jithin, P. and J. Kurian. *Influence of Ba doping on the structural and bonding characteristics of sol-gel prepared  $LaMnO_3$* . in *AIP Conference Proceedings*. 2019.
- [24] Guo, J., et al., *Investigation of catalytic activity and mechanism for RhB degradation by  $LaMnO_3$  perovskites prepared via the citric acid method*. New Journal of Chemistry, 2019. **43**(46): p. 18146-18157.
- [25] LEWETEGN, K., *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $LaMnO_{3-\delta}$  BASED ADVANCED CERAMIC MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS*. 2018.
- [26] Sfirloaga, P., Poienar, M., Malaescu, I., Lungu, A., Mihali,, *Electrical conductivity of Ca-substituted lanthanum manganites*. *Ceramics International*. 2018: p. 5823-5828.

# الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة  
المستعملة

## 1.II. المقدمة

تناولنا في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة في تحضير المساحيق الأولية وتصنيع العينات، كما تم التطرق كذلك إلى مختلف الأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير والتحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية والتحويلات الطورية.

## 2.II. المواد الأولية المستعملة

إستخدمنا في دراستنا هذه من أجل تحضير مادة البيروفسكايت للمركب  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  بتركيز مختلف (0.4، 0.3، 0.2، 0.1، 0). أربعة أنواع من المساحيق التجارية المخبرية كمواد أولية والماء المقطر. المساحيق المستخدمة هي:

✓ حمض الليمون "Citric Acide"  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  بدرجة نقاوة 99.5%.

✓ مسحوق نترات المنغنيز  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  بدرجة نقاوة 97%

✓ مسحوق نترات لانتنيوم ذات الصيغة الكيميائية  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  بدرجة نقاوة 99.9%

✓ مسحوق نترات الباريوم  $Ba(NO_3)_2$  بدرجة نقاوة 99%

## 3.II. تحضير العينات بطريقة محلول هلام مع الإحتراق

من أجل تحضير 3 غرام من مركبات  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  بتركيز المختلفة (0.4، 0.3، 0.2، 0.1، 0) على شكل مسحوق من رتبة النانومتر بإستعمال طريقة محلول هلام مع الإحتراق، قمنا بما يلي:

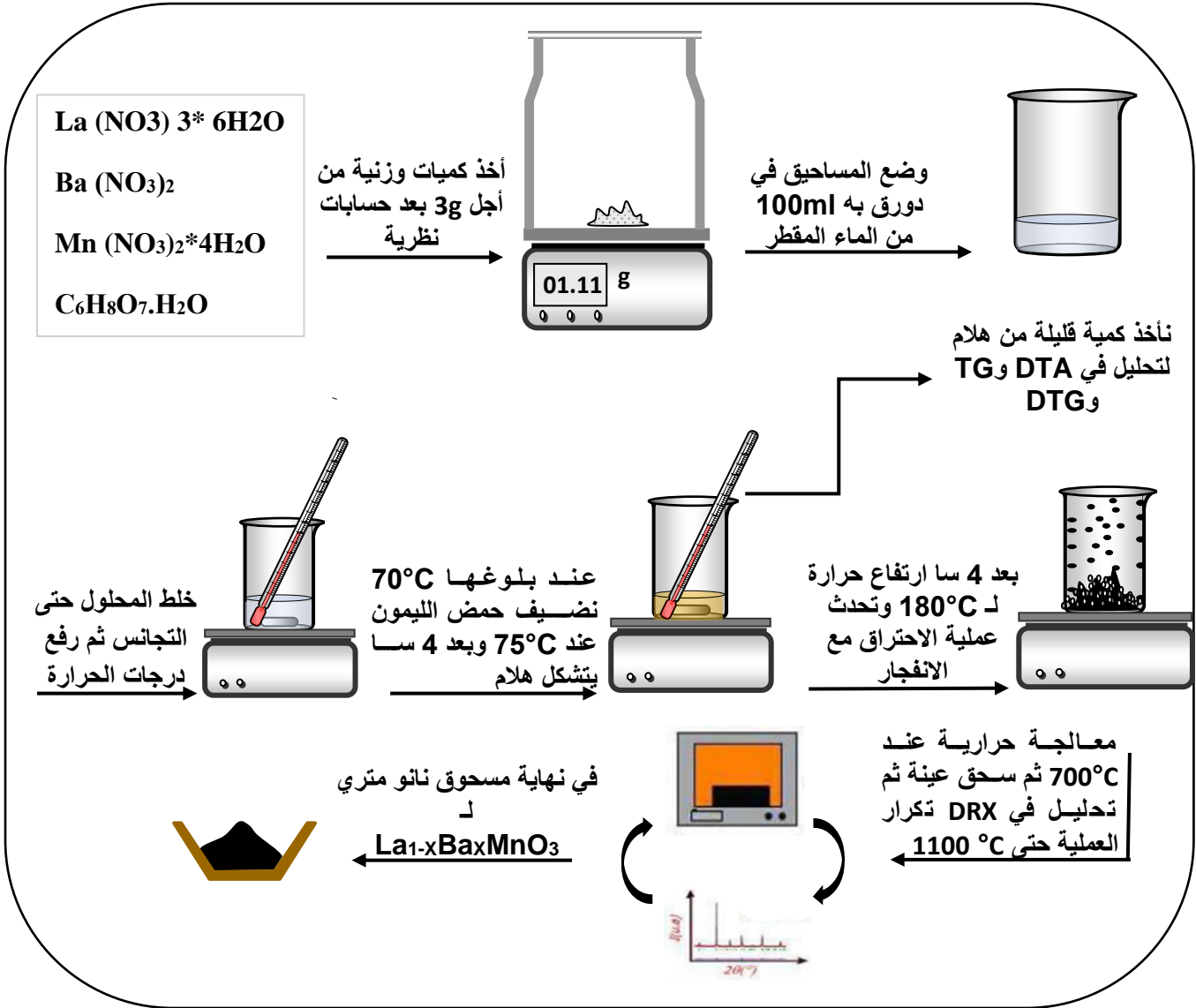
- (1) أخذ كتل نسبية للمواد الأولية لتحضير 3 غرام من مركب  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ .
- (2) وزن المساحيق بالمقادير الموضح في الجدول (II-1) بالإعتماد على ميزان كهرومغناطيسي.
- (3) وضع العينات في دورق به ( $\geq 100$  mL) من الماء المقطر. خلط المحلول على المحرك المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة حتى يتجانس المحلول.
- (4) رفع درجة الحرارة ووضع محرار داخل الدورق، عند بلوغها  $T \geq 70^\circ C$  نظيف حمض الليمون الذي يساعد على تسريع التفاعل ويعمل كمحفز.
- (5) مع استمرار التحريك والتسخين المغناطيسي للمحلول عند بلوغه  $75^\circ C$  وبعد 4 سا تم حصول على هلام، نأخذ من الهلام مقدار كافي للتحاليل الحراري.
- (6) بعد مدة تقارب 4 سا وعند 180 درجة مئوية تحدث عملية الإحتراق مع الانفجار فيشكل مسحوقاً متكتل.
- (7) طحن المسحوق لمدة 15 دقيقة باستخدام مدقة العقيق للحصول على مسحوق نانومتري. ثم تحليل عينة في جهاز (DRX).

(8) وضع المسحوق في فرن تحت درجة حرارة  $700^{\circ}\text{C}$  لمدة أربع ساعات ثم السحق والخلط يدويا بالمدقة بين كل عملية كلسنة وتحليل في DRX. تكرر العملية عند 800 و 900 و 1000 و  $1100^{\circ}\text{C}$ .

والمخطط (1.II) يوضح عملية التحضير

الجدول (1-II): الكميات الوزنية للمواد الأولية من أجل تحضير 3g من مركب LBMO لمختلف التراكيز.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m(g)
				X
5.3714	3.1137	0	5.2138	0
5.2171	3.1158	0.3244	4.8374	0.1
5.2205	3.1178	0.6492	4.3028	0.2
5.2239	3.1198	0.9744	3.7674	0.3
5.2273	3.1219	1.3001	3.2313	0.4



الشكل (1.II): مخطط يوضح طريقة التحضير مركب البيروفسكايت بطريقة

محلول هلام مع الاحتراق.

#### 4.II. الأجهزة المستعملة في التحليل والدراسة

غالبا ما يتم استخدام الجهاز في الشكل (3.II) لتحليل DSC و TG و DTA معا أو بالاشتراك مع تقنيات

تحليلية أخرى لتوفير فهم شامل للسلوك الحراري للمادة وطاقة التنشيط وكذا المعاملات الحركية للتحويلات الطورية

سواء البلورية أو اللابلورية للمساحيق المحضرة. يتم تطبيق هذه التقنيات على نطاق واسع في مختلف المجالات.

### 1.4.II. التحليل الحراري الكتلي (TG)

يقيس التحليل الحراري الكتلي التغير في وزن العينة كدالة لدرجة الحرارة والزمن. يتم استخدامه بشكل أساسي لتحليل التحلل، والاستقرار، وتكوين المواد. يعمل التحليل الحراري الكتلي عن طريق تسخين عينة بمعدل ثابت مع مراقبة وزنها باستمرار يمكن استخدام فقدان الوزن أو الزيادة الملحوظة أثناء التجربة لتحديد عوامل مختلفة، مثل درجات التحلل، والاستقرار الحراري، ومحتوى الرطوبة، ووجود مكونات متطايرة.

### 2.4.II. التحليل المسعري التفاضلي (DSC)

يقيس تدفق الحرارة داخل العينة أو خارجها كدالة لدرجة الحرارة أو الزمن. يتم استخدامه لدراسة السلوك الحراري للمادة، مثل انتقالات الطور، وانتقالات الزجاج، ونقطة الانصهار، والتبلور، والتفاعلات الكيميائية. يتضمن مبدأ DSC مقارنة التدفق الحراري لعينة بمادة مرجعية حيث يخضع كلاهما لبرنامج درجة الحرارة نفسه. يتم قياس الفرق في التدفق الحراري بين العينة والمرجع، مما يوفر معلومات حول الخصائص الحرارية للعينة.

### 3.4.II. التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

يقيس درجة الحرارة بين عينة ومادة مرجعية خاملة كدالة لدرجة الحرارة أو الزمن. يتم استخدامه لفحص انتقالات الطور، والتفاعلات الحرارية، وتحديد التوافق الحراري للمواد. يعمل DTA عن طريق تسخين العينة والمرجع في وقت واحد مع مراقبة اختلاف درجة الحرارة بينهما. يشير هذا الاختلاف في درجة الحرارة إلى أي تبادل للطاقة يحدث داخل العينة، مثل العمليات الماصة للحرارة أو الطاردة للحرارة.



الشكل (3.II): جهاز DTA/DSC-TG

#### 4.4.II. جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)

تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية شكل (3.II) من نوع Xpert Pro Panalytical بفرق جهد قدره 40 kV وشدة تيار 30 mA لإجراء تحليل كيميائي على مساحيق معالجة حرارياً بدرجات حرارة مختلفة. تم إطلاق حزمة من الأشعة السينية ذات طول موجي واحد ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) من مصدر النحاس ( $\text{Cu}(K\alpha)$ ) على المساحيق، وتتعرض هذه الأشعة عند التفاعل مع الأطوار البلورية وفقاً لقانون براغ. هذا النوع من التحليل يسمح بتحديد الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة.

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

حيث:

n : رتبة الانعراج.

$\theta$  : زاوية الانعراج.

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

$d_{hkl}$  : البعد بين المستويات البلورية.



شكل (3.II): جهاز حيود الأشعة السينية Xpert Pro Panalytical

### 5.4.II. الميزان الكهرومغناطيسي والفرن الكهربائي

تم استعمال ميزان حساس لقياس كتلة المساحيق من نوع ADAM الشكل (4.II) والذي تصل قيمته القصوى إلى 120 غرام ودقته إلى  $10^{-4}$ . فرن كهربائي حراري من نوع Nabertherm الشكل (5.II) قمنا بالمعالجة الحرارية للعينات، حيث أنه مزود بإمكانية البرمجة من نوع Kanthalapm لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة.



الشكل (5.II): فرن كهربائي حراري من نوع

Nabertherm



الشكل (4.II): الميزان الكهرومغناطيسي نوع

aeADAM Nimbus

# الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها

1.III. دراسة نتائج قيم عامل التحمل t

تم استخدامه لوصف تركيبة بيروفسكايت  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  كما هو في الفصل الأول، حيث قمنا بإيجاد قيم عامل التحمل المحسوبة بالمعادلة (1) الموضح في الجدول (1.III) لمختلف التراكيز، ومن الشكل (1.III) نجد انه كلما زاد تركيز الباريوم كلما كانت البنية تستقر عند البنية المكعبة وفي التركيز 0 تكون البنية معينة قائمة أي معامل t يزداد بزيادة التركيز

$$t = \frac{(1-x)R_{La_{(12)}^{+3}} + (x)R_{Ba_{(6)}^{+2}} + R_{O_{(6)}^{-2}}}{\sqrt{2(x)R_{Mn_{(6)}^{+4}} + (1-x)R_{Mn_{(6)}^{+3}} + R_{O_{(6)}^{-2}}}} \quad (1)$$

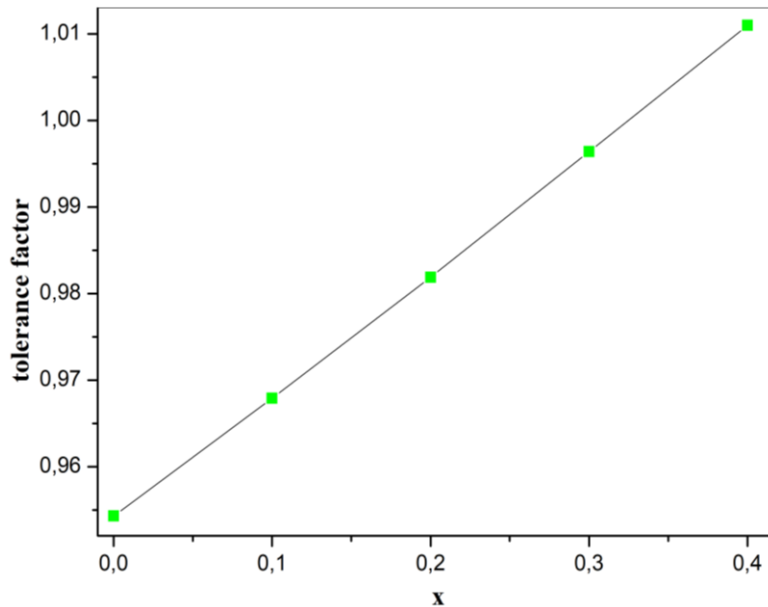
حيث قيم:

$R_{Mn_{(6)}^{+3}}, R_{Mn_{(6)}^{+4}}, R_{O_{(6)}^{-2}}, R_{Ba_{(6)}^{+2}}, R_{La_{(12)}^{+3}}$  هي التوالي: 1.36 ; 1.35 ; 1.4 ; 0.53 ; 0.645 A°.

الجدول (1.III): قيم عامل التحمل لمختلف التراكيز.

التركيز X	0	0.1	0.2	0.3	0.4
قيم t	0.9543	0.9679	0.9819	0.9964	1.011

الشكل (1.III): رسم بياني يوضح قيم عامل التحمل بدلالة مختلف تراكيز الـ Ba



### 2.III. الدراسة التحليلية الحرارية للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO

#### 1.2.III. التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي

استعملنا في تجربة التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلّي عينة وزنها (50 mg) عند مجال حراري من درجة حرارة الغرفة الى  $1000^{\circ}\text{C}$ ، الشكل (III-2) يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومنحنى التحليل الحراري الكتلّي (TG) وتفاضله (DTG) للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO بسرعة تسخين  $0.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

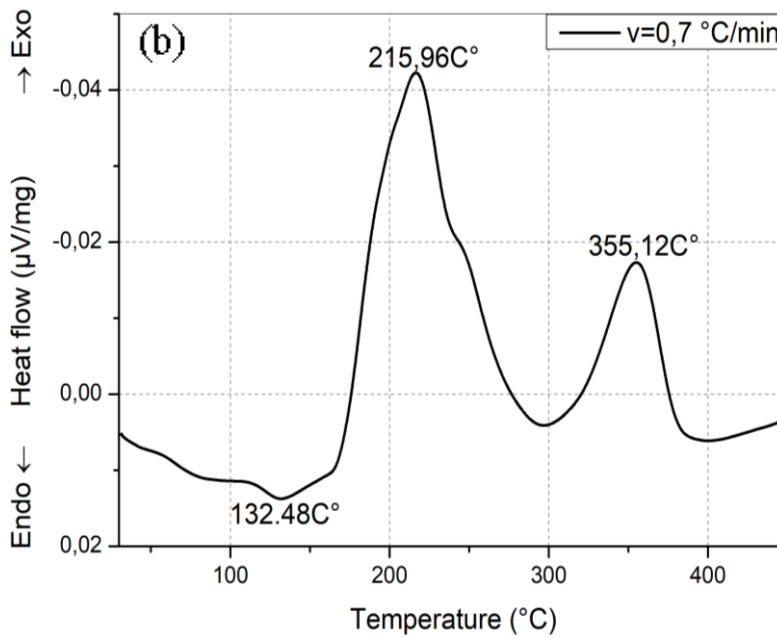
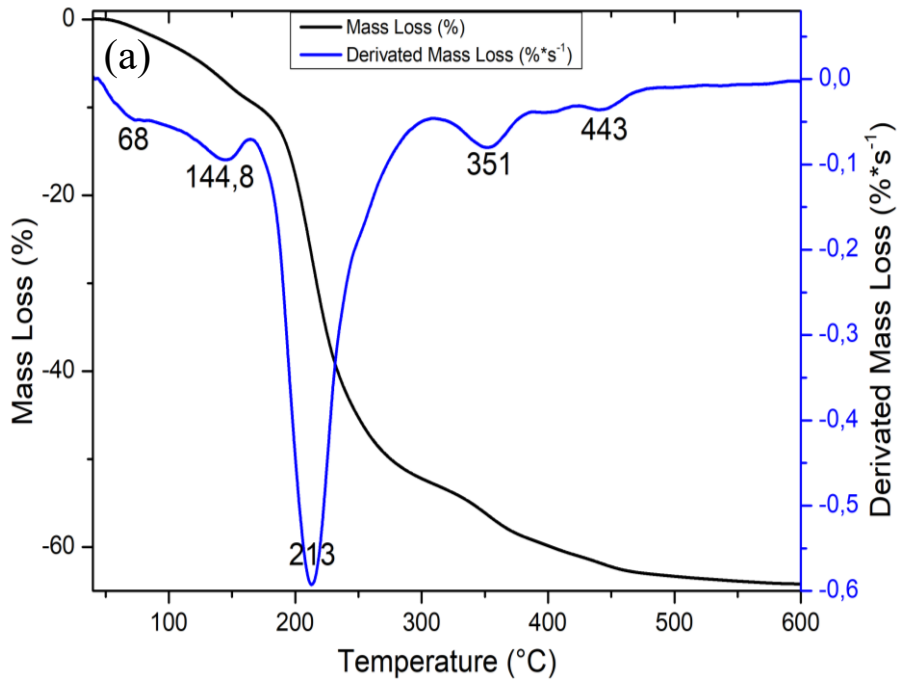
نلاحظ بالنسبة لمنحني الضياع النسبي المئوي في الكتلة وتفاضله (الشكل (III-2) (a)) ، أنه تحدث عدة تحولات أثناء المعالجة الحرارية للهلام، أولاً مرحلتين لتبخّر الماء، المرحلة الأولى توافق ضياع حوالي 2.81% وزنا من الكتلة وسرعة هذا التحول تكون أعظمية عند  $68^{\circ}\text{C}$  توافق تبخر ماء الرطوبة حيث أدت هذه العملية إلى تجفيف العينة، أما المرحلة الثانية فتوافق حوالي 6.13% وزنا وسرعة هذا التحول تكون أعظمية عند  $144,8^{\circ}\text{C}$  توافق تفكك ماء حمض الليمون وتبخره وفقاً للمعادلة (2) [1]. أما التحول الذي يليه فيوافق ضياع في الكتلة قدره حوالي 39.4% وزنا وسرعة هذا التحول تكون أعظمية عند  $213^{\circ}\text{C}$ ، وهذا راجع بالأساس إلى تفكك حمض الليمون وخروج الماء الداخل في تكوين نترات كل من Mn و La. والتحول الأخير فناتج عن تفكك بقايا النترات الذي يوافق ضياع في الكتلة قدره 2.3% وزنا وسرعة تحول تكون أعظمية عند  $351^{\circ}\text{C}$ .

بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي فإنه يمكننا ملاحظة سلسلة من التحولات الماصة والناشرة للحرارة والتي تحدث للمسحوق أثناء معالجته حرارياً:

- التحول الأول ماص للحرارة في المجال الحراري من 50 إلى  $100^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تبخر ماء الرطوبة.
- أما في المجال الحراري من 107.9 إلى  $161.98^{\circ}\text{C}$ . فيوجد تحول ثاني ماص للحرارة ناتج عن خروج الماء الداخل في تكوين حمض الستريك حيث تكون درجة حرارته العظمى عند  $132.48^{\circ}\text{C}$  وفق المعادلة التالية:



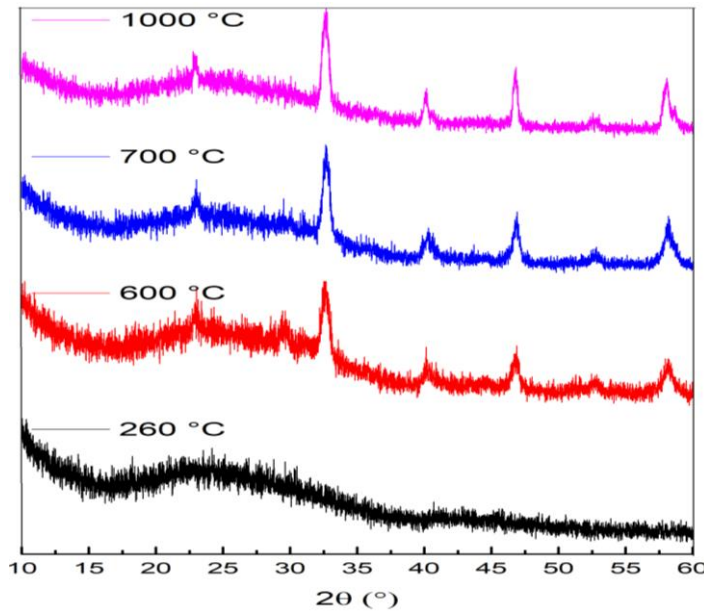
- التحول الثالث ناشر للحرارة في المجال الحراري من 162.45 إلى  $298.1^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تفكك النترات وحمض الستريك، سرعة هذا التحول تكون أعظمية عند  $215.96^{\circ}\text{C}$ .
- التحول الأخير ناشر للحرارة في المجال الحراري من 298.1 إلى  $391.48^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تشكل طور LMO بسرعة هذا التحول أعظمية عند  $355.12^{\circ}\text{C}$ ، وهو ما يوافق الدراسات السابقة حيث يبدأ تبلور الأكاسيد عند  $430^{\circ}\text{C}$  بسرعة تسخين  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [2] وهذا الاختلاف يعود لاستعمالنا السرعات المنخفضة.



الشكل (III-2): التحليل الحراري الكتلّي وتفاضله TG/DTG والتحليل الحراري التفاضلي DTA للهلام المكافئ لتشكّل مركب LMO بسرعة معالجة 0.7 °C /min.

### III.3. التحليل الموضوعي للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية

يبين الشكل (III-3) نتائج الانعراج للمسحوق المكافئ لتشكّل مركب LMO معالج بجهاز DTA عند درجات حرارة مختلفة، حيث نلاحظ عند درجة الحرارة  $260^{\circ}\text{C}$  انه لم يظهر أي خط للانعراج ومنه البنية لم يتبلور بعد، أما عند  $600^{\circ}\text{C}$  تبدأ خطوط الانعراج بالبروز للمركب [3] وهناك خط انعراج إضافي راجع إلى تحول غير مكتمل للأوكسيد لانتانيوم أو الأكاسيد الأخرى التي لم تتفاعل بعد. في حين يتبلور المركب بشكل واضح عند درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ .



الشكل (III-3): طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق المكافئ لتشكّل المركب LMO عند مختلف درجات حرارة التتبع الحراري بجهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA.

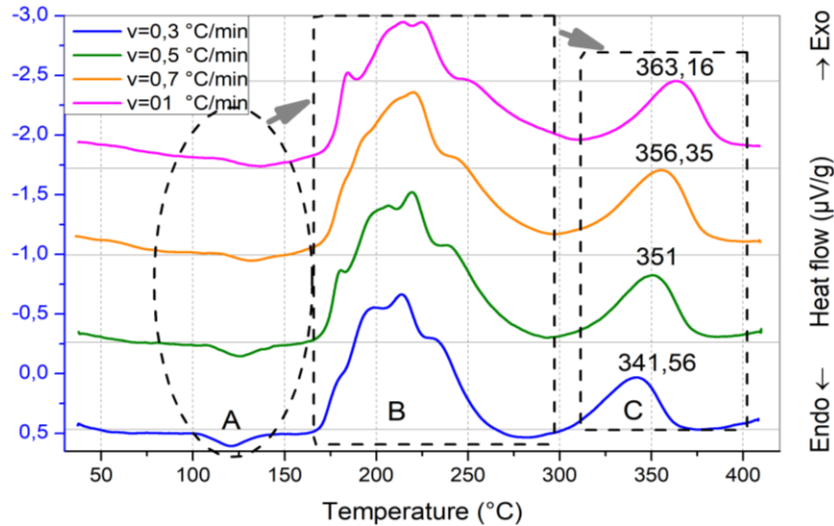
### III.4. تأثير سرعة المعالجة الحرارية على التحولات التي تحدث للهلام

قمنا بتمثيل منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة للمسحوق المكافئ لتشكّل مركب LMO بمختلف سرع التسخين في مجال درجة الحرارة من  $40^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$ . موضح في الشكل (III-4) حيث وجد ان هناك عدة مناطق A,B,C

- المنطقة A تميز التحولات الماصة للحرارة والتي توافق خروج ماء الرطوبة والماء الداخل في التكوين، نلاحظ درجة الحرارة الاعظمية تتعلق بسرعة التسخين كلما زادت سرعة التسخين زاد الانزياح لدرجات الحرارة،
- المنطقة B توافق تفكك حمض الليمون وخروج الماء الداخل في تكوين نترات كل من Mn و La، كلما زادت سرعة التسخين انزلحت القمم عند درجات الحرارة.

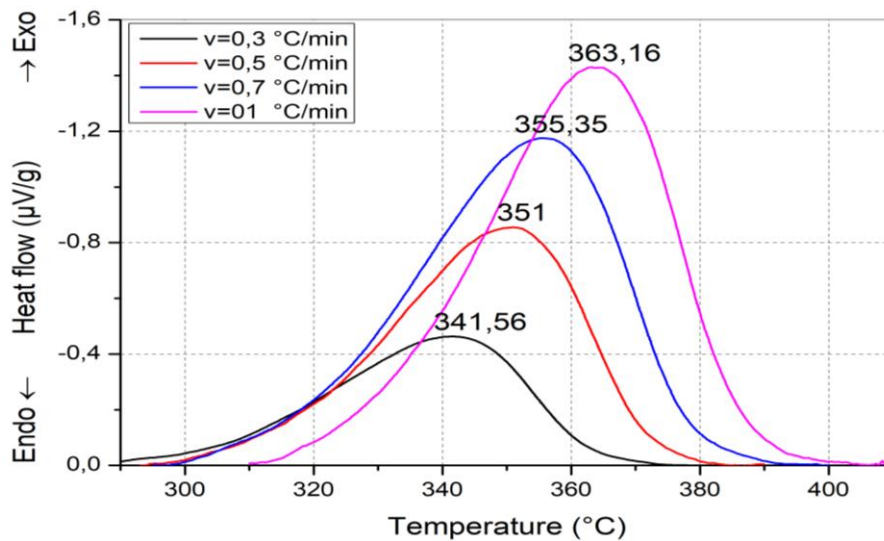
- المنطقة C فتوافق تشكل الطور LMO حيث مع زيادة سرعة التسخين يزداد الانزياح ويتشكل الطور في درجة حرارة اعلى (من 341.56 إلى 363.16°C). ومنه سرعة التسخين تؤثر على ديناميكية وحركية التحول.

ولدراسة هذا الأخير بالتفصيل قمنا بفصله كما هو موضح في الشكل (5-III)



الشكل (4-III): منحى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة للمسحوق المكافئ لتشكيل مركب LMO بمختلف سرع التسخين في المجال الحراري 40 °C - 400.

يوضح منحى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) تشكل LMO بسرعات تسخين مختلفة (0.3 إلى 1 °C/min) في درجة الحرارة من 290 إلى 410°C حيث نلاحظ أن درجة حرارة التشكل تزداد من 341.56 إلى 363.16°C مع زيادة سرعة التسخين كما هو موضح في الشكل (5-III).



الشكل (5-III): منحى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لتشكيل المركب LMO بمختلف سرع التسخين في مجال درجة الحرارة من 290 °C - 410.

### 5.III دراسة حركية وآلية تشكل الطور LMO بواسطة التحليل الحراري التفاضلي

القانون الحركي العام في وصف الحركيات والتحويلات الطورية للحالة الصلبة يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (3)$$

$\alpha$ : كسر التفكك

$f(\alpha)$ : مجموعة من الدوال التي تعبر عن الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

$k(t)$ : ثابت سرعة التفاعل متعلق بدرجة الحرارة حسب علاقة Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$k_0$  معامل التذبذب الذري

$T$  درجة الحرارة

$R$  ثابت الغازات المثالية (8.314 Joul /K mol)

$E_a$  طاقة التنشيط

#### • حالة تغير درجة الحرارة

لمعرفة بعض المعاملات الحركية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة نميز طريقتين للتحليل تعتمد الأولى

على اشتقاق المعادلة (3) فيما الطريقة الاخرى تعتمد على مكاملتها مع استعمال معادلة Arrhenius (4).

ولعدم وجود شكل تحليلي موحد يسمح بحساب هذه التكاملات فإن اشكال التحليل مختلفة لذلك نميز مجموعة من

الطرق التقريبية نذكر منها معادلات كل من **Kissinger** [4-6] و **Boswell** [7] و **Ozawa** [8]. [9]:

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{v}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_2 \quad (6)$$

$$\ln(v) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + C_3 \quad (7)$$

$R$ : ثابت الغازات المثالية،  $T_p$ : درجة الحرارة العظمى للتحول بالكلفن،  $v$ : سرعة التسخين

انطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري التفاضلي للمسحوق، قمنا بتعيين درجات الحرارة العظمى ( $T_p$ )

لتبلور وتشكل **LMO** والموافقة لسرع التسخين التالية: 0.3 و 0.5 و 0.7 و  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ، ثم رسم الدالة  $Y$

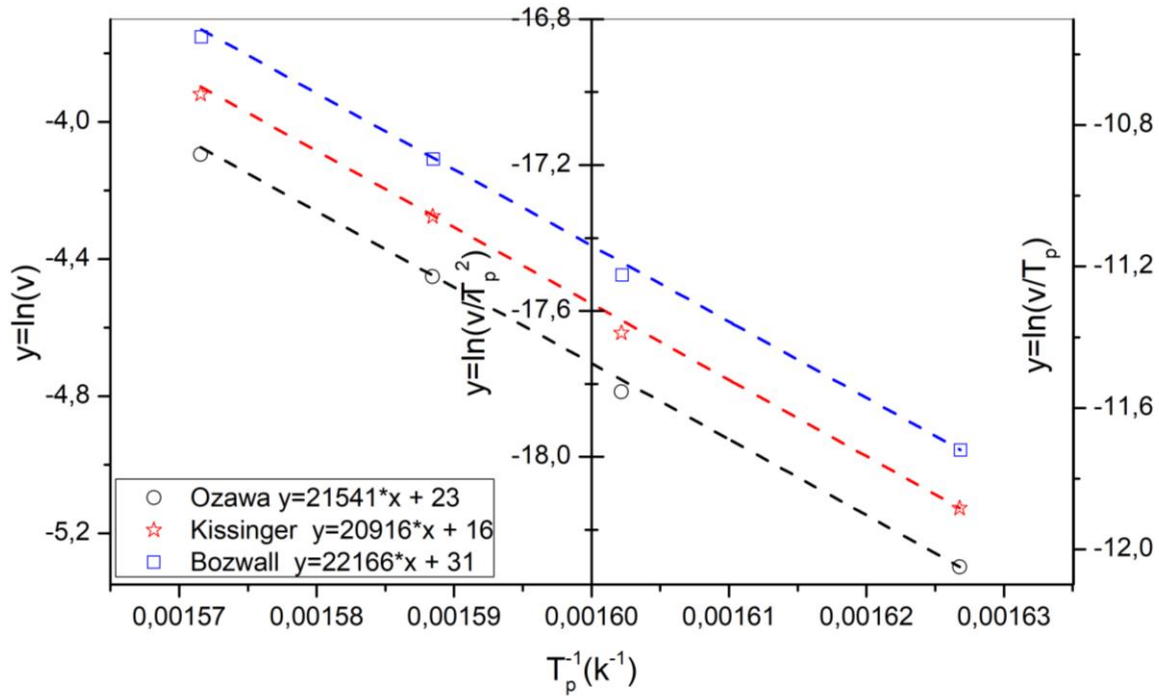
بدلالة  $1/T_p$  اين الدالة  $Y$  توافق معادلات كل من **Kissinger** [4-6] و **Boswell** [7] و **Ozawa** [8]. [9]

المبينة في الدوال (5) و (6) و (7) على الترتيب.

يمثل الشكل (6-III) بيان تغيرات الدوال الخطية  $\ln(v)$ ،  $\ln\left(\frac{v}{T^2}\right)$  و  $\ln\left(\frac{v}{T}\right)$  بدلالة مقلوب درجة الحرارة العظمى للتحويل  $1/T_p$ ، بعد حساب ميل الدوال الخطية السابقة ومطابقته مع المعادلات الخاصة بطاقة التنشيط نجد قيم  $E_a$  كما هو موضح في الجدول (2-III)، حيث بينت الحسابات ان متوسط قيمة طاقة التنشيط تكون في حدود  $177 \text{ kJ/mol}$  ما يعادل  $1.84$  إلكترون فولط لكل جزيئة.

الجدول (2-III): قيم طاقة التنشيط لتشكيل LMO

اوزاوا	بوزوال	كيسنجر	التقريب
170	184	173.8	قيمة طاقة التنشيط (kJ/mol)



الشكل (6-III): تغيرات الدوال  $y$  بدلالة  $T_p^{-1}(k^{-1})$  لتشكيل المركب LMO باستخدام DTA.

قمنا ايضا بحساب معامل التنوي والذي يدعى بمعامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي  $n$  [5. 6. 10]، وذلك باستخدام المعادلة (8):

$$n = \frac{2.5T_p^2 R}{\Delta T_p E_a} \quad (8)$$

حيث  $\Delta T_p$ : عرض النبض عند منتصف الارتفاع

أين قمنا بتدوين المعطيات في الجدول (3-III)، متوسط قيمة معامل أفرامي يقارب  $1.339$ ، وهذه القيمة في المجال  $1.5$  مما يدل بأن عملية النمو لتشكيل وتبلور LMO هي النمو بالانتشار [6].

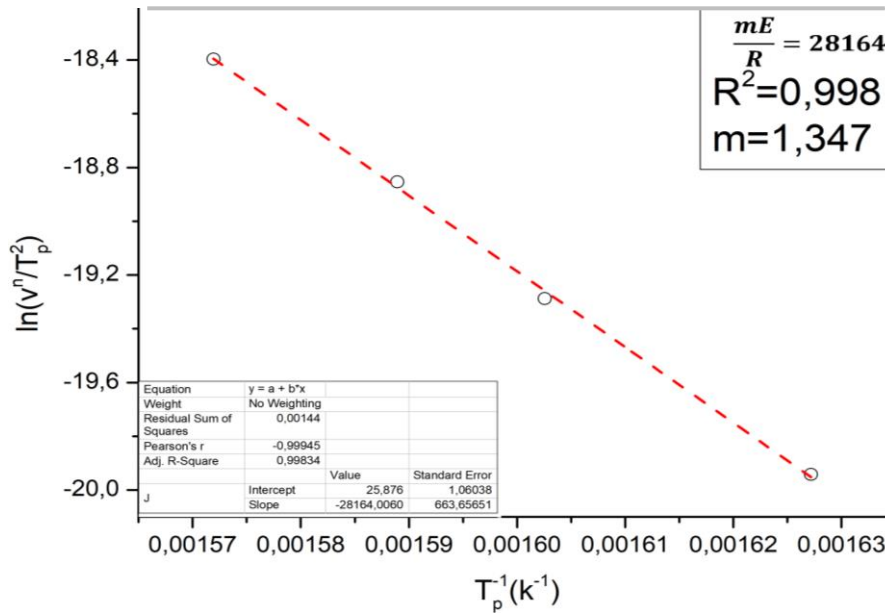
الجدول (III-3): قيم معاملات أفرامي لمختلف سرع التسخين

1	0.7	0.5	0.3	سرع التسخين (°C/min)
34	36.8	34.4	34.88	$\Delta T$ (°C)
636.16	629.35	624	614.56	$T_p$ (°C)
1.423	1.286	1.353	1.294	معامل أفرامي

ووفقا لمعادلة Matusita [6, 11] المبينة في الدالة (9):

$$\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right) = C_4 - \frac{mE_a}{RT_p} \quad (9)$$

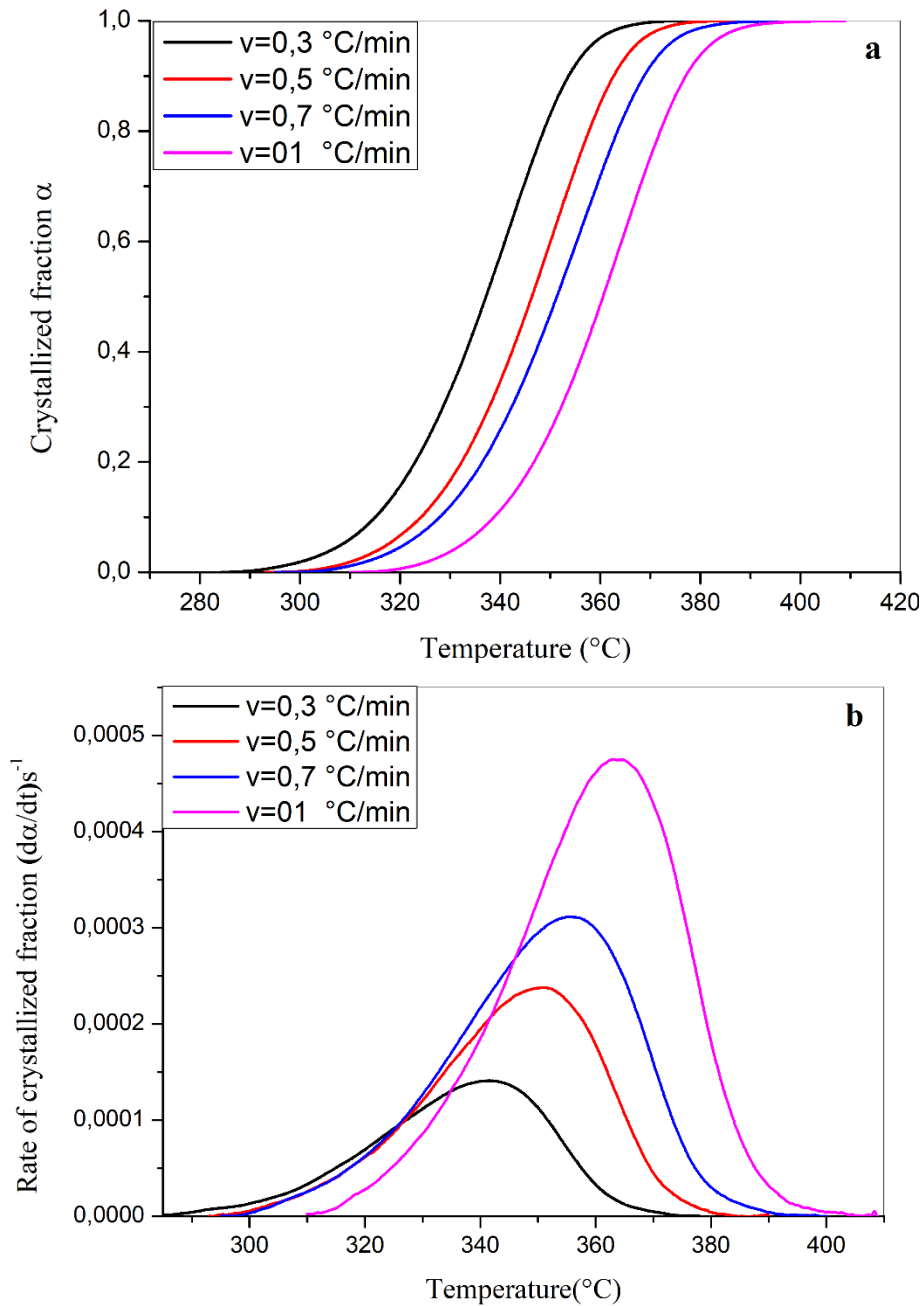
قمنا برسم الدالة  $\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right)$  بدلالة  $1/T_p$  كما هو مبين في الشكل (III-7) وهذا لأجل حساب المعامل العددي  $m$  والذي يتعلق أساسا بأبعاد نمو البلورة. تمثيل الدالة يعطي خط مستقيم ومن ميله قمنا بحساب هذا المعامل، ومنه نجد أن قيم معاملات أفرامي  $n$  و  $m$  تقوّل إلى القيمة 1.5، وهذا يبين لنا أن آلية النمو الحبيبي المسيطرة في نمو البلورة أثناء التبلور هي الانتشار الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات [6].



الشكل (III-7): الدالة  $\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right)$  بدلالة  $T_p^{-1}(K^{-1})$  بواسطة التحليل الحراري التفاضلي

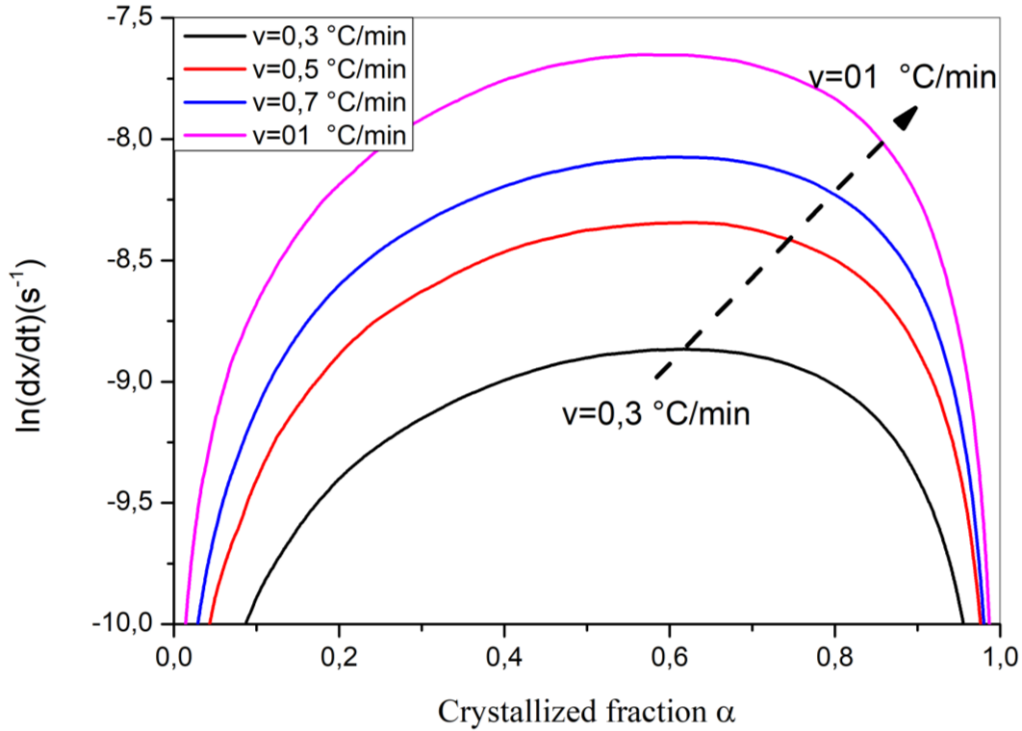
• حالة ثبوت درجة الحرارة

من أجل حساب نسبة التبلور أو التشكل، نقوم برسم تغير نسبة تشكل الطور X وسرعة نموها (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة و الزمن لمختلف سرع التسخين الشكل (a-8-III)، ويمثل الشكل (b-8-III) تغير كمية الطور المتشكل وكذا سرعة نموه بدلالة درجة حرارة المعالجة ، نلاحظ أنّ درجة حرارة التحول العظمى للتبلور تزداد من 341 إلى 363 °C، بزيادة سرع التسخين من 0.3 إلى 1 °C/min، أي زيادة سرعة تشكل LMO تزداد بزيادة سرعة التسخين.

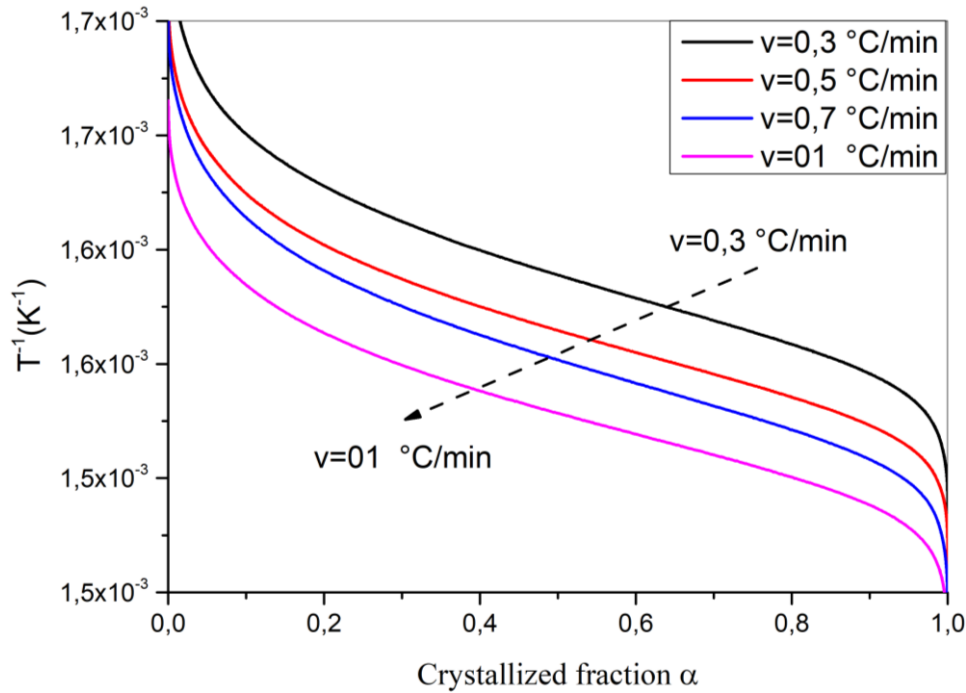


الشكل (8-III): تغير النسبة المئوية للمركب LMO وسرعة نموها باستخدام التحليل الحراري التفاضلي لمختلف سرع المعالجة

انطلاقاً من معطيات المنحنيات السابقة أقترح legero [6, 12]، انه بعد رسم تغيرات  $\ln(dx/dt)$  وتغيرات مقلوب درجة حرارة بدلالة نسبة التبلور LMO كما هو مبين في الشكلين (III-9) و (III-10) على الترتيب



الشكل (III-9): تغيرات  $\ln(dx/dt)$  بدلالة نسبة تبلور LMO بسرع تسخين مختلفة



الشكل (III-10): تغيرات مقلوب درجات الحرارة لتشكّل LMO بدلالة نسبة تبلوره

استنادا على المعادلة (10) نقوم برسم الدالة  $\ln(dx/dt)$  بدلالة  $1/T_p$  لقيم محددة من نسبة تبلور LMO المتشكل في كل تجربة باختلاف سرعة التسخين. حيث تم أخذ قيم نسبة التبلور في المجال من 0.1 الى 0.9. كما هو موضح في الشكل (10-III):

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[K_0 n] + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \ln(1-x) - \frac{E_a}{RT_p} = \ln[K_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (10)$$

منحنيات الدالة عبارة عن خطوط قائمة، من الميل نقوم بحساب طاقة التنشيط، ومنه نستنتج القيم الموافقة لمختلف قيم نسب التبلور مدونة في الجدول (4-III) أدناه، متوسط قيمة طاقة التنشيط لتشكل LMO الناتج عن تفاعل اكاسيد كل من La و Mn باستخدام التحليل الحراري التفاضلي كانت: 170kJ/mol .

بمعرفة قيم طاقة التنشيط يمكننا رسم الدالة  $\ln[k_0 f(x)]$  بسرور تسخين موافقة لـ 0.3، 0.5، 0.7 و  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  وهذا بدلالة مختلف نسبة قيم التبلور لـ LMO المتشكل باستعمال التحليل الحراري التفاضلي كما يبينها الشكل (12-III).

الجدول (3-III): قيم طاقة تشكل LMO لمختلف قيم نسب التبلور

0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	x	
166.62	168.10	168.5	170	169.41	167.23	164.06	157.96	153.95	$E_a$ (kJ/mol)	DTA
0.9920	0.9961	0.9973	0.9976	0.9972	0.9958	0.9936	0.9860	0.9846	$R^2$	

من أجل حساب معامل أفرامي الدال على كيفية التبلور  $n$ ، قمنا بتحديد العديد من الأزواج من كمية التبلور  $x_1$  و  $x_2$  والتي تحقق المعادلة  $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ ، باستعمال المعادلة (10) نحصل على المعادلة (11) [12 .6]:

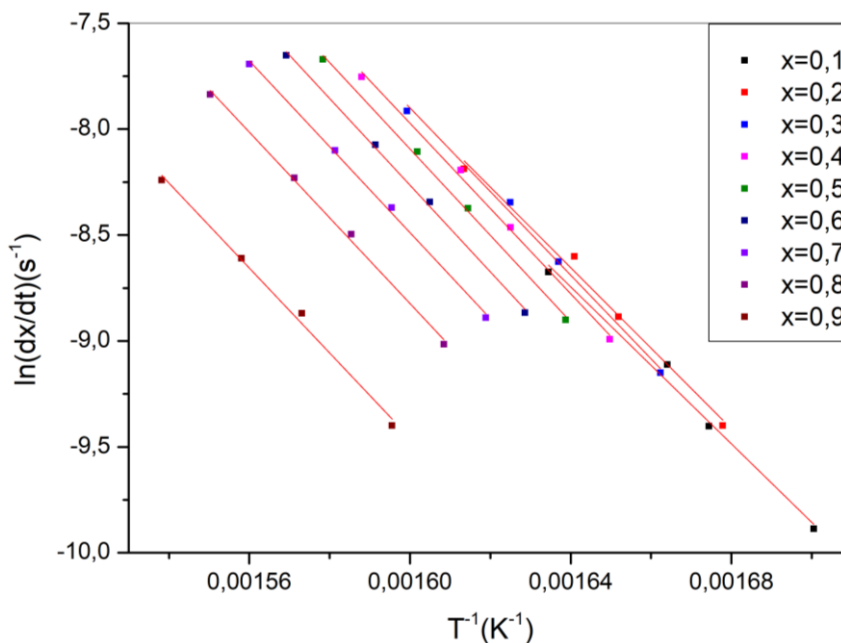
$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1/1-x_2)\ln(1-x_2)]} \quad (11)$$

قيم معاملات أفرامي وكذلك معامل التذبذب  $k_0$  المحسوب من العلاقة (10) لمختلف سرور التسخين مدونة في الجدول (4-III)، حيث متوسط قيم معاملات افرامي باستعمال التحليل الحراري التفاضلي كانت مساوية الى 1.2701 وهي مكافئة للقيم المحسوبة بطريقة عدم ثبوت درجة الحرارة، ما يبرهن على ان تشكل LMO يتم بطريقة الانتشار الحجمي. أما متوسط قيم معامل التذبذب  $k_0$  فمساوية الى  $(S^{-1}) 10 \text{Log}(5.1719)$  باستعمال التحليل الحراري التفاضلي.

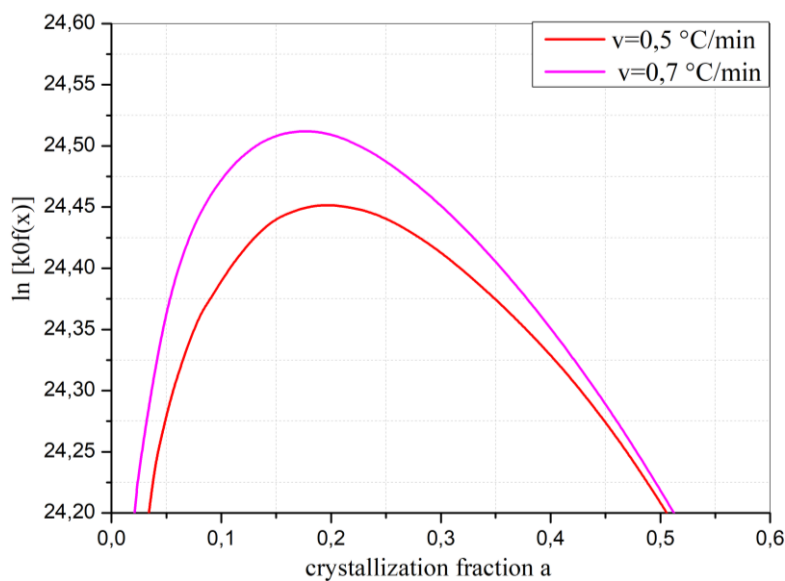
$$\ln[K_0 f(x)] = \ln(K_0) + \ln(n) + \frac{n-1}{n} [\ln(-\ln(1-x))] + \ln(1-x) \quad (12)$$

الجدول (III-5): قيم معاملات أفرامي ومعاملات التذبذب باستعمال DTA

0.7	0.5	سرعة التسخين (°C/min)	DTA
1.2390	1.2820	N	
5.2108	5.1330	$10 \text{ Log}(K_0) (S^{-1})$	



الشكل (III-11): تغير  $\ln(dx/dt)$  بدلالة  $T_p^{-1}$  لنسب تبلور LMO باستعمال التحليل الحراري التفاضلي



الشكل (III-12): منحنى  $\ln[k_0f(x)]$  بدلالة نسبة كمية LMO المتشكلة x

### III.6. التحليل الكيفي لمركب $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ بدلالة درجة حرارة

أخذنا كمية من مسحوق مركب  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  ثم قمنا بمعالجتها حرارياً لمدة أربع ساعات عند درجات حرارة مختلفة 700، 800، 900، 1000 و 1100 °C، حيث قمنا بتحليلها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية. وبالاعتماد على برنامج X'Pert HighScore Plus المخصص لتحليل بيانات حيود الأشعة السينية (XRD)، حيث يستخدم البرنامج مجموعة واسعة من الطرق لتحليل البيانات ومقارنة النماذج البلورية المحتملة للمركب اعتماداً على قاعدة البيانات 2023 المدمجة بالبرنامج، تم تعيين الهياكل البلورية وتحديد التراكيب إضافة إلى تحليل الحجم الحبيبي وإيجاد ثوابت الشبكة وغيرها. والشكل (III.13) يوضح أطراف انعراج الأشعة السينية للمسحوق عند درجات حرارة مختلفة مع مختلف التراكيز حيث: (a) X=0، (b) X=0.1، (c) X=0.2، (d) X=0.3، (e) X=0.4 حيث نلاحظ ما يلي :

- التركيز (X=0) عند درجات الحرارة 700 و 800°C تكون البنية البلورية للمادة معينة قائمة (Orthorhombic) ذات الزمرة الفضائية Pnma رقم (62) والرمز المرجعي لها هو (98-98-016-8694).

وعند درجات الحرارة 900 و 1000 و 1100°C تكون البنية سداسية (Hexagonal) ذات الزمرة الفضائية  $R\bar{3}c$  رقم (167) والرمز المرجعي لها هو (98-005-5968).

- التركيز (X=0.1) عند درجة الحرارة 700 و 800°C يبين لنا التحليل أن المسحوق يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى كل من طور  $La_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$  تكون البنية البلورية (Orthorhombic) ذات مجموعة الفضائية Pnma والرمز المرجعي لها هو (98-009-1178) وطور ذو الصيغة  $BaMnO_3$  ذات الرمز المرجعي لها هو (96-153-4656). وعند درجات الحرارة 900، 1000 و 1100 °C نلاحظ إختفاء تام لخطوط إنعراج  $BaMnO_3$  مع بقاء قمم الانعراج الخاصة بـ  $La_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$ .

- في التركيز (X=0.2) وعند درجة الحرارة 700 و 800 °C يبين لنا تحليل أن المسحوق يحتوي على قمم إنعراج تعود إلى كل من طور  $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$  تكون البنية البلورية (Orthorhombic) ذات المجموعة الفضائية Pnma والرمز المرجعي لها هو (98-015-9742) وطور ذو الصيغة  $BaMnO_3$ .

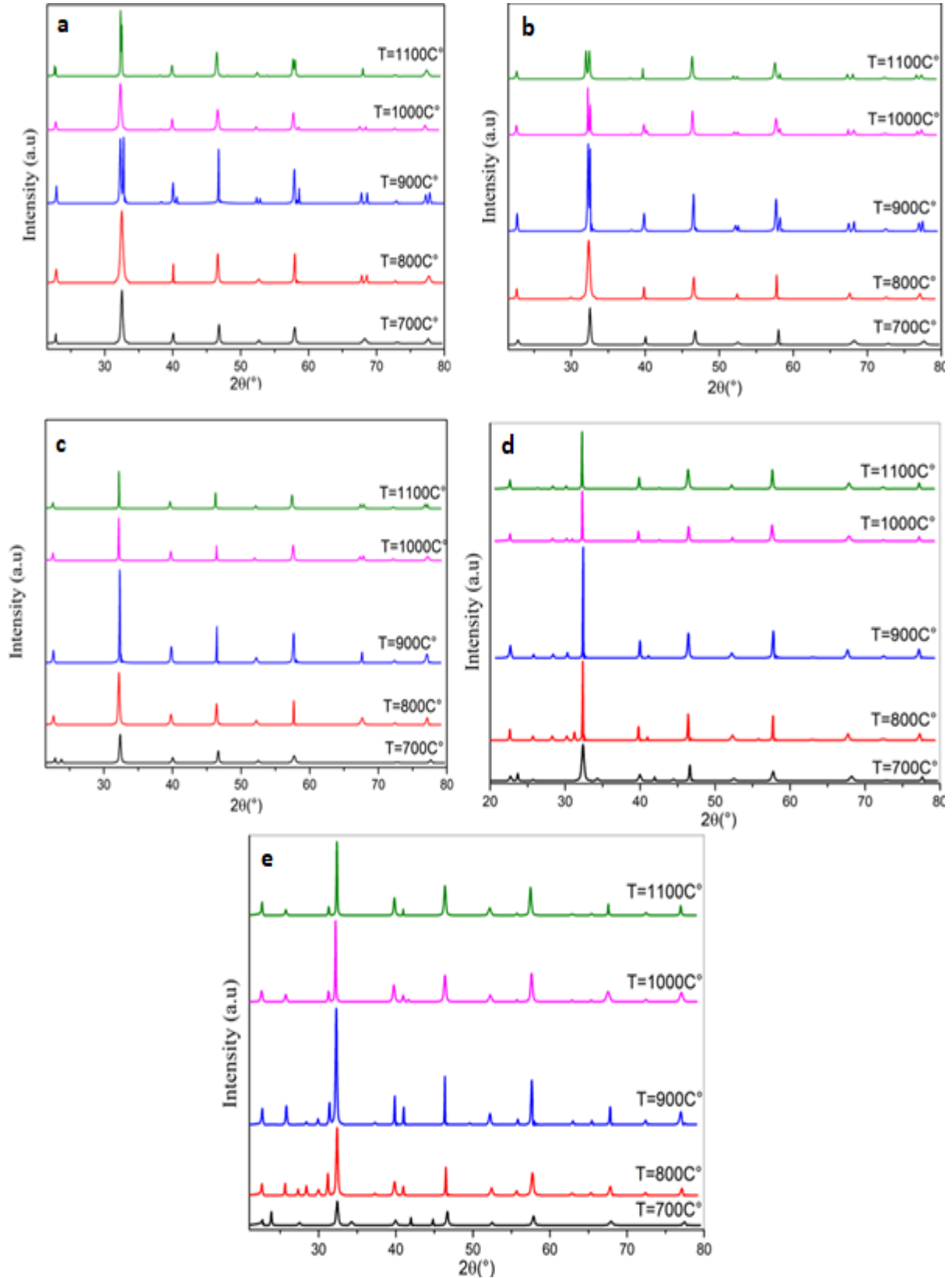
وعند درجات الحرارة 900 °C و 1000 °C و 1100 °C نلاحظ إختفاء تام لخطوط إنعراج  $BaMnO_3$  مع بقاء قمم الإنعراج الخاصة بـ  $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ .

عند التركيز (X=0.3) و (X=0.4) نلاحظ استقرار الطور  $BaMnO_3$  عند كل درجات الحرارة بينما الطور  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  عند درجات الحرارة 700 و 800 °C تكون بنيته معينة قائمة وعند كل من

900 و1000 و1100°C، سداسية (Hexagonal) ومجموعته الفضائية  $R\bar{3}c$  رقم (167) ورمز المرجع هو (98-005-5968).

الجدول (III-6): الخصائص البنيوية لمركب LMO بدلالة درجة حرارة الكلسنة لمختلف التراكيز.

X	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C		
0	98-016-8694 LaMnO <sub>3</sub> a=5.48 b=5.511 c=7.776	98-009-2185 LaMnO <sub>3</sub> a=5.473 b=5.519 c=7.783	98-005-0044 LaMnO <sub>3</sub> a=5.527 c=13.39	98-005-5972 LaMnO <sub>3</sub> a=5.552 c=13.46	98-005-5968 LaMnO <sub>3</sub> a=5.514 c=13.49		
	0.1	98-009-1178 La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> A=5.49 B=7.709 C=5.82	98-009-1178 La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> A=5.49 B=7.709 C=5.82	98-009-1178 La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> A=5.49 B=7.709 C=5.82	98-009-1178 La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> A=5.49 B=7.709 C=5.82	98-009-1178 La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> A=5.49 B=7.709 C=5.82	
		0.2	96-153-4656 BaMnO <sub>3</sub> A=5.7 C=19	96-153-4656 BaMnO <sub>3</sub> A=5.7 C=19			
			98-009-2186 La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.49 b=7.79 c=5.52	98-009-1177 La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.519 b=7.817 c=5.55	98-015-7129 La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.519 c=13.54	98-015-7129 La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.519 c=13.54	98-015-7129 La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.519 c=13.54
0.3 / 0.4		98-008-2103 La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.510 b=7.775 c=5.531	98-008-2103 La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.508 b=7.842 c=5.548	98-009-1184 La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.531 c=13.51 BaMnO <sub>3</sub>	98-009-1184 La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.531 c=13.51 BaMnO <sub>3</sub>	98-009-1184 La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> a=5.531 c=13.51 BaMnO <sub>3</sub>	
	96-153-4656 a=5.7 c=19	96-153-4656 a=5.7 c=19	96-153-4656 a=5.7 c=19	96-153-4656 a=5.7 c=19	96-153-4656 a=5.7 c=19		



الشكل (13.III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  بعد المعالجة لمدة 4 سا عند درجات الحرارة المختلفة ولمختلف التراكيز حيث: (a)  $x=0$  (b)  $x=0.1$  (c)  $x=0.2$  (d)  $x=0.3$  (e)  $x=0.4$ .

7.III. متوسط البعد البلوري

انطلاقاً من أطيف انعراج الأشعة السينية وباستعمال زوايا القمم الأعلى شدة، تم حساب متوسط البعد البلوري لمسحوق  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  عند درجات الحرارة المختلفة باستخدام معادلة شيرر الكلاسيكية (9)[13]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (13)$$

حيث:

$D$  : متوسط البعد البلوري (nm)

$k$  : ثابت شيرر. تختلف قيمته بناء على شكل وتناظر الحبيبات البلورية، عديم الوحدة وغالبا ما يكون بحدود 0.94

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$  لـ  $CuK\alpha$ )

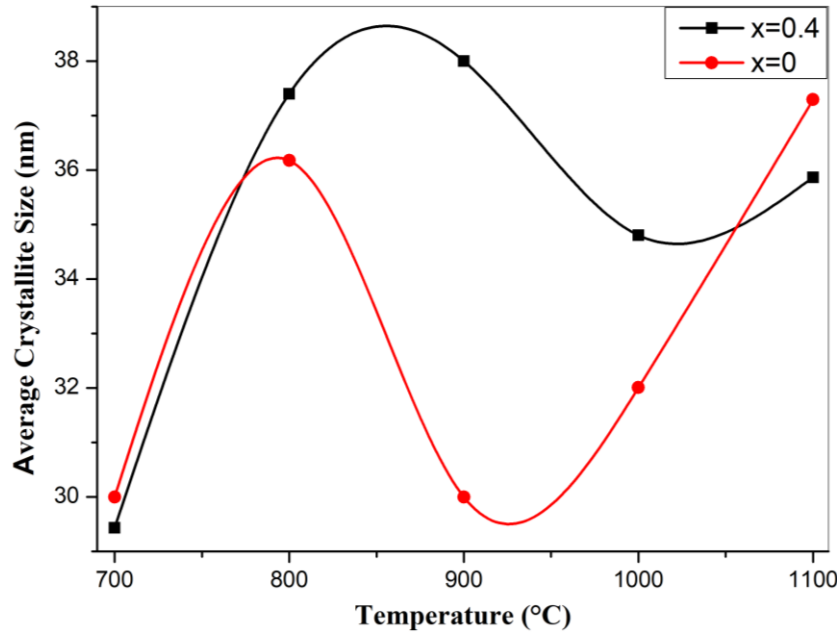
$\beta_{hkl}$  : عرض القمة عند متوسط الارتفاع (FWHM)

$\theta_{hkl}$  : الزاوية الموافقة لقمة الانعراج.

إن الطريقة المتبعة في تحضير مركب البيروفسكايت مكنت من الحصول على مسحوق من رتبة النانومتر. حيث عند التركيز  $X=0$  ومع زيادة درجات الحرارة يزداد متوسط البعد البلوري من 30 نانومتر عند  $700^\circ\text{C}$  إلى 36 نانومتر عند  $800^\circ\text{C}$  وهذا راجع أساساً لنمو البلورات،

عند درجة حرارة  $900^\circ\text{C}$  يحدث نقصان للبعد البلوري وذلك للتحويل الطوري الذي يحدث للمركب وهو ما تفسره نتائج انعراج الأشعة السينية حيث أن البنية في هذا المجال تحولت من معينة قائمة في المجال الحراري بين  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  إلى بنية سداسية ابتداءً من  $900^\circ\text{C}$ ، ويصحب هذا التحويل تنوي ونمو البلورات مرة أخرى بزيادة درجة الحرارة.

أما بالنسبة للتركيز  $X=0.4$  فإن البعد البلوري  $700^\circ\text{C}$  فمتوسط البعد البلوري هو 29 نانومتر ويزداد مع زيادة درجة الحرارة إلى غاية 900 حيث يتناقص إلى حدود 38 نانومتر ويرجع تدني متوسط البعد البلوري لهذه العينة مقارنة بالعينة ذات التركيز  $X=0$  لتواجد ذرات الباريوم التي تعيق نمو البلورات، أي كلما زاد تركيز الباريوم فإن سرعة النمو تتناقص في حين أنه بعد درجة الحرارة 900 دور الباريوم يصبح عكسياً للبنية السداسية وهذا لتغير اتجاه نمو البلورات في هذه البنية مثلما هو موضح في الشكل (13.III).



الشكل (14.III): متوسط البعد البلوري لمسحوق  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  بدلالة درجة حرارة المعالجة للتراكيز  $X=0.4$  و  $X=0$

### 8.III. خاتمة

بينت الدراسات التجريبية باستعمال تحاليل TG وDRX أن هناك تشكل طور بلوري للـ LMO والذي يعتمد على نسبة التركيز المختلفة بتطعيمه بالـ Ba وسرعة التسخين ودرجة حرارة المعالجة، الذي يوافق البنى البلورية عند درجات الحرارة المنخفضة تكون البنية معينة قائمة تنتمي الى المجموعة الفضائية  $Pnma$  وعند درجات الحرارة المرتفعة تكون البنية سداسية تنتمي الى المجموعة الفضائية  $R\bar{3}C$ ، هذه البنى تبقى ثابتة نسبياً بغض النظر عن نسبة التركيز، حيث إضافة Ba تغيير في ثوابت الشبكة دون تغيير في طبيعتها بشكل مباشر. ووجد تشكل طور بآلية الانتشار الحجمي ثلاثي الأبعاد ومتوسط البعد البلوري تتراوح قيمته من 30 إلى 40 نانومتر، وللفصل في البنية الأساسية للمركب LMO استوجب علينا أن نوسع هذه الدراسة التجريبية بدراسة نظرية التي سنتطرق لها في الفصل الرابع.

## المراجع

- [1] Hu, J., et al., *LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles supported on N doped porous carbon as efficient photocatalyst*. Vacuum, 2019. **159**: p. 59-68.
- [2] Çoban Özkan, D., A. Türk, and E. Celik, *Synthesis and characterizations of LaMnO<sub>3</sub> perovskite powders using sol–gel method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. **32**(11): p. 15544-15562.
- [3] Tomaszewski, P., et al., *X-ray study of structural phase transitions in nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub>+ δ perovskite*. Phase Transitions, 2019. **92**(6): p. 525-536.
- [4] Traoré ,K., F. Gridi-Bennadji, and P. Blanchart, *Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite*. Thermochimica Acta, 2006. **451**(1-2): p. 99-104.
- [5] Ptáček, P., et al., *Crystallization of spinel phase from metakaoline: the nonisothermal thermodilatometric CRH study*. Powder technology, 2013. **243**: p. 40-45.
- [6] Romero, M., „Martm-Marquez J., Rincon J. Ma. J Eur Ceram Soc, 2006. **26**: p. 164.
- [7] Boswell, P., *On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1980. **18**(2): p. 353-358.
- [8] Ozawa, T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin of the chemical society of Japan, 1965. **38**(11): p. 1881-1886.
- [9] Flynn, J.H. and L.A. Wall, *General treatment of the thermogravimetry of polymers*. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry, 1966. **70**(6): p. 487.
- [10] Ptáček, P., et al., *Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite*. Solid state sciences, 2013. **26**: p. 53-58.
- [11] Matusita, K., K. Miura, and T. Komatsu, *Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses*. Thermochimica Acta, 1985. **88**(1): p. 283-288.
- [12] Sahnoune, F., et al , *Algerian kaolinite used for mullite formation*. Applied Clay Science, 2008. **38**(3-4): p. 304-310.
- [13] Mali, A. and A. Ataie, *Structural characterization of nano-crystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders synthesized by sol–gel combustion route*. Scripta Materialia, 20 : (9)53 .05p. 1065-1070.

# الفصل الرابع

المحور الأول  
نظرية دالية الكثافة

DFT

1.IV. مقدمة

أغلب خواص المادة هي نتيجة عن حركة الإلكترونات أساسا داخل المادة، ولوصفها عموما نعلم على معادلات ميكانيك الكم ولكن حل هذه المعادلات بالنسبة لجميع الجسيمات يعتبر مستحيلا أو بدون جدوى لذا وجدت عدة تقريبات والتي من بينها نظرية دالية الكثافة DFT التي سنتطرق لها في هذا الفصل.

1.1.IV معادلة شرودينغر

عادة ما توصف الجمل الفيزيائية باستخدام قوانين الميكانيك الكمي وترتبط اغلب خواص المادة الصلبة بحركية الجسيمات الخفيفة (الإلكترونات). التي توصف حركتها بواسطة معادلة شرودنغر المستقرة والتي تعطى بالعلاقة التالية [1, 2]:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.IV)$$

حيث:  $|\Psi\rangle$  هي دالة الموجة للجمل و E هي طاقة الحالة الأساسية للجمل.

$\hat{H}$  هو الهاملتونيا مؤثر الطاقة الكلية:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (2.IV)$$

وفي تمثيلية الموضع يعطى كل حد بالعبارات التالية:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات})$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون})$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة})$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون})$$

$m$  : كتلة الإلكترون الحر.

$e$  : الشحنة العنصرية.

$N$  : هو عدد الجسيمات (الالكترونات).

$M$  : كتلة النواة وتساوي من  $10^3$  إلى  $10^4$  من كتلة الإلكترون  $m$ .

$\vec{r}_i$  و  $\vec{r}_j$  : متجهها موضعي الالكترونين (i) و (j) على الترتيب.

$\vec{R}_l$  و  $\vec{R}_k$  : متجهها موضعي النواتين، (k) و (l) على الترتيب.

$Z_l$  و  $Z_k$  العدد الذري للنواتين (k) و (l) على الترتيب.

تعد معادلة شرودنغر أساسًا للفيزياء الكمية. لكن هذه المعادلة في حالة المادة الصلبة ذات الأبعاد العينية تصبح جد معقدة مع زيادة عدد جسيمات الجملة وحلها يعتبر تحديًا صعبًا ومستحيلًا من الناحية الحسابية والموارد المطلوبة. هنا تأتي العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة حتى تصبح قابلة للحل. عموماً يتم إدخال عدة تقريبات مختلفة حيث أن أول تقريب يفترض فصلاً تاماً بين حركة الأنوية عن حركة الإلكترونات في النظام الكمي (بورن وابن هايمر). ونتيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها  $\hat{V}_{N-N}$  ككتاب [3, 4]. ومع ذلك تبقى حل معادلة شرودنغر مستحيلًا. لهذا حدثت العديد من التقريبات الأخرى نذكر منها طريقة هارترى وهارترى فوك توماس وتوماس فارمي، إلى أن تم استحداث نظرية دالية الكثافة وهي ما سنتناوله أكثر تفصيلاً في ما يلي [5]:

#### 2.1.IV. نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

الإشكالية في معادلة شرود ينغر كان هو عدد درجات الحرية الكبير جداً، ولحل هذه الإشكالية وضع

هوهنبارغ وكوهن نظريتين قابلة للتطبيق على  $N$  من الالكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن

الانوية الخارجية ( $V_{ext}$ ). النظرية الأولى تبين أن طاقة الجملة  $E$  هي دالة للكثافة الحالة الأساسية لنظام متعدد

الالكترونات تحدد بواسطة الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية  $\rho(\vec{r})$

$$E = E(\rho) \quad (3.IV)$$

والنظرية الثانية تبين أن الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية هي التي تقابل القيمة الصغرى للطاقة الكلية للجملة.

تعطى عبارتها (4.IV) كالتالي:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.IV)$$

لكن لا توجد عبارة دقيقة لكيفية تغير  $E$  بدلالة  $\rho$ ، بعد ذلك جاء ما يعرف بألية كوهن شام التي من خلالها يتم تعويض جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت بجملة جسيمات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال  $V_{\text{eff}}$  لها نفس الكثافة وتخضع للمعادلة (5.IV) شبيهة لمعادلة شرودنغر:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}} \right] \psi_i^k = \epsilon_i^k \psi_i^k \quad (5.IV)$$

من خلال حل هذه المعادلة يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لجملة متكونة من  $N$  إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي باستعمال العلاقة التالية (06.IV):

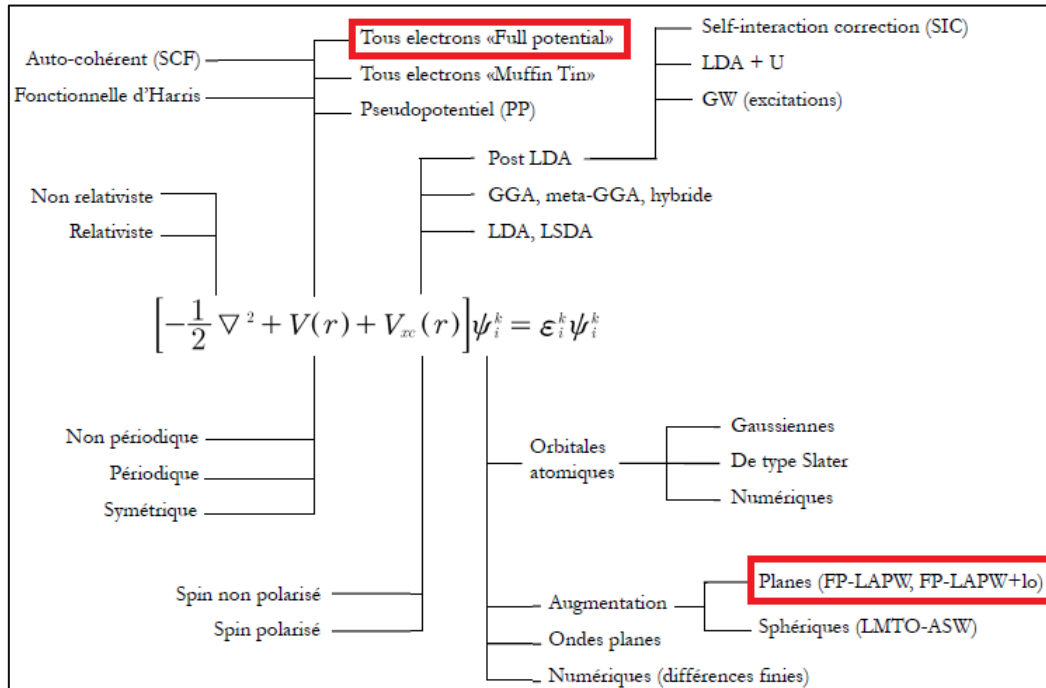
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (06.IV)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ : الدوال الذاتية لهاملتونيان كوهن\_شام. ومنه يمكن حساب طاقة الجملة الأساسية أيضا موضحة في المعادلة (9.IV):

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (7.IV)$$

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (8.IV)$$

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.IV)$$



شكل (1.IV): الطرق الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية.

الى أن بقية مشكلة في  $V_{xc}$  دالية كمن تبادل ارتباط، لا توجد عبارة رياضية محددة لهذا استوجب علينا استعمال عدة تقريبات منها LDA و GGA وغيرها. حيث أن LDA هو تقريب يعالج نظام الالكترونات اللامتجانسة باعتبارها موضعيا متجانسة.

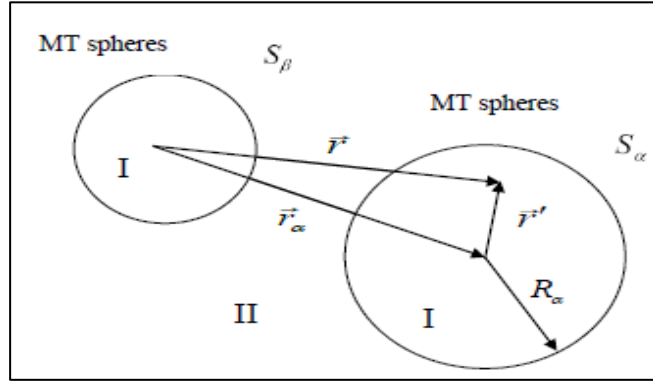
صحيح أن تقريب الكثافة الموضعية قد يعطى خواص فيزيائية متوافقة نسبيا مع النتائج التجريبية إلا أن هناك حالات ما تقشل في الوصف كما يجب [5]. لهذا تم إدخال التدرج في كثافة الإلكترونات الذي يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم حيث تكون الطاقة  $E_{xc}$  بدلالة الكثافة الالكترونية وتدرجها. تعمل

الGGA على تحسين عدد من الخواص الفيزيائية مقارنة بالLDA وخاصة الخصائص الطاقوية [6].

كما انه في كلا من التقريبن يوجد عدة عبارات اعتمدنا في دراستنا عبارة بارديو وبيرك وارنزهوف ([7]GGA-PBE). في إطار تقريب معين، نستعمل برامج حسابية الهدف الأساسي منها هو حل معادلة كوهن شام وطريقة الحل تختلف من برنامج لآخر حسب التقريبات المستعملة والمطبقة اما على الكمن او على دالة الموجة او كلاهما كما هو موضح في شكل (1.IV). في حالتنا هذه اعتمدنا طريقة الكمن الكلي (Full Potential) والأمواج المستوية المزادة خطيا LAPW والمدرجة في برنامج Wien2k الذي يجسد هذه العمليات.

### 2.IV. طريقة الأمواج المستوية المزادة APW

اقترح سليتر هذه الطريقة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودنغر لإلكترون وحيد، اعتمد مبدأ هذه الطريقة على أن الإلكترونات المجاورة للنواة (الإلكترونات القلبية) تتصرف مثل النواة أما للإلكترونات البعيدة نسبياً فهي تتصرف تصرف إلكترونات حرة [8, 9].



شكل (2.IV): شكل كمون M. T.

$R_a$  يمثل نصف قطر كرة MT.

المنطقة I: تشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة MT.

المنطقة II: المنطقة البينية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & , \vec{r} < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & , \vec{r} \in \text{II} \end{cases} \quad (10. IV)$$

حيث  $u_l^{\alpha}$  وهو حل لمعادلة مشابهة لمعادلة شرود ينغر:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E \right] r u^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (11. IV)$$

$V^{\alpha}(r)$ : يمثل الجزء الكروي للكمون الكلي.

$E$ : تمثل الطاقة الخطية.

إلا أن حل هذه المعادلة يسبب عادة عدة مشاكل عددية لذا طور أندرسون (Anderson) طريقة LAPW

### 3.IV. طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (LAPW)

من اجل إعطاء حرية أكبر وتقادي المشاكل المرتبطة بالـ APW تم كتابة دالة الموجة داخل الكرة دالة الكرة MT على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $u_l^\alpha(r, E)Y_m^l(\hat{r})$  ومشتقاتها  $u_l^\alpha(r, E)\dot{Y}_m^l(\hat{r})$  كما هو موضح في المعادلة (10.IV)

حيث يتم ربط المعاملات  $a_{lm}^\alpha; B_{lm}^\alpha; C_G$  بفرض شروط استمرارية دالية الموجة على سطح كرة MT مع  $u_l^\alpha(r', E) \cdot \dot{U}$  مماثلة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال لشروط التالي:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E \right] ru^\alpha(r, E) = ru^\alpha(r, E) \quad (12.IV)$$

### 4.IV. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [10] هي دمج بين LAPW والكمون الكامل FP , حيث يعبر عن الكمون الكلي بواسطة العبارة :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_a \end{cases} \quad (13.IV)$$

وبالمثل يمكن التعبير عن  $\rho$  بإستبدال فقط  $V$  بـ  $\rho$  :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_a \end{cases} \quad (14.IV)$$

### 5.IV. برنامج Wien2K

استخدمنا في حساباتنا برنامج Wien2K الذي يعتمد أساسا على تقسيم الفضاء الى منطقتين المنطقة البينية ومنطقة M.T التي بداخلها تكتب دالة الموجة، لمعرفة خواص البلورات. حيث يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن-شام وذلك بالاستناد على عدة برامج فرعية مستقلة [11] منها:

1. NN : يعمل على تحديد المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.
2. SGROUP : يحدد الزمرة الفضائية للبنية.
3. SYMMETY : برنامج خاص بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة، والمجموعة النقطية لمواقع الذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

4. **LSTART** : هذا البرنامج يبين الكثافة الذرية والفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

5. **KGNE** : يولد الشبكة K في منطقة برليون الأولى.

6. **DSTART** : يولد الكثافة الأولية لبدائية دورات الحساب الذاتي SCF المتجهة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART.

#### إعداد دورة SCF:

في هذه المرحلة، تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية، وفقا لمعايير التقارب (الطاقة، كثافة الشحنة والقوة). وذلك باستعمال البرامج الفرعية التالية:

- a. **LAPW<sub>0</sub>** : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.
- b. **LAPW<sub>1</sub>** : حساب شرائط التكافؤ، القيم الذاتية و الاشعة الذاتية.
- c. **LAPW<sub>2</sub>** : حساب كثافة التكافؤ من الاشعة الذاتية.
- d. **LCORE** : حساب الحالات القلبية والكثافة القلبية.
- e. **MIXER** : يخطط الكثافة الداخلة والخارجة (الكترونات التكافؤ و الالكترونات القلبية)



المراجع

- [1] Schrödinger, E., *SCHRÖDINGER 1926C*. Annalen der Physik, 1926. **79**: p. 734.
- [2] Heitler, W.H., *Erwin Schrödinger, 1887-1961*. 1961, The Royal Society London.
- [3] Tuttle, B.R., *Density functional study of hydrogen in amorphous silicon*. 1997: University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [4] Hartree, D. *A method for the numerical integration of first-order differential equations*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1950. Cambridge University Press.
- [5] علالي جمال، "مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرنة (  $X = Mg, Zn, Cd$  ) و  $SnX_2O_4$  الترموديناميكية للمواد السبينية" عام 2017.
- [6] Li, L. and K. Burke, *Recent developments in density functional approximations*. Handbook of Materials Modeling: Methods: Theory and Modeling, 2020: p. 213-226.
- [7] Nisar, J., et al., *Optical gap and native point defects in kaolinite studied by the GGA-PBE, HSE functional, and GW approaches*. Physical Review B, 2011. **84**(7): p. 075120.
- [8] Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [9] Slater, J., *Energy band calculations by the augmented plane wave method*, in *Advances in quantum chemistry*. 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [10] Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **42**(10): p. 662.
- [11] Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**: p. 1-302.

# المحور الثاني الدراسة النظرية

#### 1.IV. مقدمة

من الدراسة التجريبية موضوع الفصل الثالث والتي بينت ان البنية المعينية القائمة (Pnma) والسادسية  $R\bar{3}c$  هي البنى الأساسية للمركب  $LaMnO_3$  اضافة الى البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت تطرقنا في هذا الفصل الى الدراسة النظرية التي تساعد على تحليل وفهم الخواص البنيوية لمركب، الذي ينتمي إلى عائلة البيروفسكايت. تم التركيز في هذه الدراسة على تحديد البنية البلورية لهذا المركب واستنتاج البنية الأكثر استقراراً والتي تتوافق مع أطيااف الأشعة السينية والمدروسة في الفصل السابق.

حددنا تجريبيا البنى الأكثر تطابقا باستعمال برنامج X'Pert HighScore Plus المزود به جهاز الاشعة السينية وتحديد ثوابت الشبكة البلورية. اعتمدنا على هذه القيم كنقطة انطلاق للحسابات النظرية لمعرفة البنية البلورية الأكثر استقراراً للمركب، ان البنية الأكثر استقرارا توافق الطاقة الكلية الدنية (على الأقل في درجات الحرارة المنخفضة) وكما وضحنا في الفصل السابق فان نظرية دالية الكثافة تسمح لنا بحساب هذه الطاقة لمختلف البنى مختلف ثوابت الشبكة. لذا قمنا بحساب الطاقة الكلية لكل بنية على حدا وتمكنا من إيجاد ثوابت الشبكة في كل حالة وذلك عن طريق رسم تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم وثوابت الشبكة توافق الحجم ذو الطاقة الكلية الدنية. يجب الإشارة هنا الى ان البنية المعينية تحوي أربعة وحدات  $LaMnO_3$  بينما البنية السادسية على وحدتين في الخلية الأساسية و البنية المكعبة على وحدة فقط، لذا من اجل القيام بالمقارنة بين البنى فانه يجب المقارنة بين الطاقة الكلية لكل وحدة  $LaMnO_3$ .

تم الحصول على الطاقات الكلية باستعمال برنامج Wien2k والذي يستعمل الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) لحل معادلة كوهن شام في إطار نظرية دالية الكثافة DFT بطريقة الأمواج [1] [2]، استخدمنا عبارة بارديو وبيرك وارنزهوف (PBE) لتقريب التدرج المعمة لطاقة الارتباط التبادلي (GGA) [3]. تفاصيل المحاكات مبينة في الجدول (IV. 2)، تجدر الإشارة هنا اننا ركزنا في الدراسة النظرية علي الحالة المغناطيسية الحديدية (Ferromagnetic case) اين العزوم المغناطيسية لها نفس الاتجاه ولم ندرس تأثير التطعيم بـ Ba ذو الحالة الشاردية  $2+$  في ذرات La ذات الحالة الشاردية  $La^{+3}$  مما ينتج عنه وجود مزيج تكافؤي (Mixed valence)  $Mn^{+3}$  و  $Mn^{+4}$  و  $O^{-2}$ .

ان كل من  $Mn^{+3}$  و  $Mn^{+4}$  يحتوي على أربع او ثلاث الكترونات في المدار d وهو ما يؤدي الى وجود عزم مغناطيسي مرتبط بنواة Mn موافق لكل حالة شاردية وهو ما يسمح لنا بتغيير الحالة المغناطيسية بتغيير نسبة التطعيم،

انطلاقاً من قيم المحاكات ومقارنتها مع القيم المستنتجة من القياسات، تبين أن الاختلاف بينهما كان أقل من 2%. وهذا يدل على أن النتائج المحاكاة تقترب بشكل كبير من القيم التجريبية. هذا التطابق القوي بين النتائج يعزز موثوقية المحاكاة وصحة البيانات التي تم استخدامها في تحليل البنية البلورية وتحديد ثوابت الشبكة البلورية لمركب  $\text{LaMn}_3$ . وبالتالي يمكننا الاعتماد على النتائج المحاكاة لفهم تفاصيل أكثر دقة ويساعد في توجيه الأبحاث وفهم الظواهر الفيزيائية في أقصر مدة ممكنة. حول تركيب المركب وخواصه البلورية (الإلكترونية والبصرية والمغناطيسية والتوصيف الكهربائي وغيرها من الخواص الفيزيائية المهمة).

لقد بينت الدراسات السابقة الترابط الوثيق بين الخواص الفيزيائية والبنية البلورية للمركبات وعليه من خلال تحليل واستنتاج البنية البلورية الأكثر استقراراً لمركب  $\text{LaMnO}_3$ ، نتوقع أن نحصل على فهم أعمق للتركيب البلوري والخواص الفيزيائية للمركب  $\text{LaMnO}_3$ . قد تساهم هذه النتائج في توجيه الأبحاث المستقبلية وتطوير التطبيقات العملية التي تعتمد على هذا المركب.

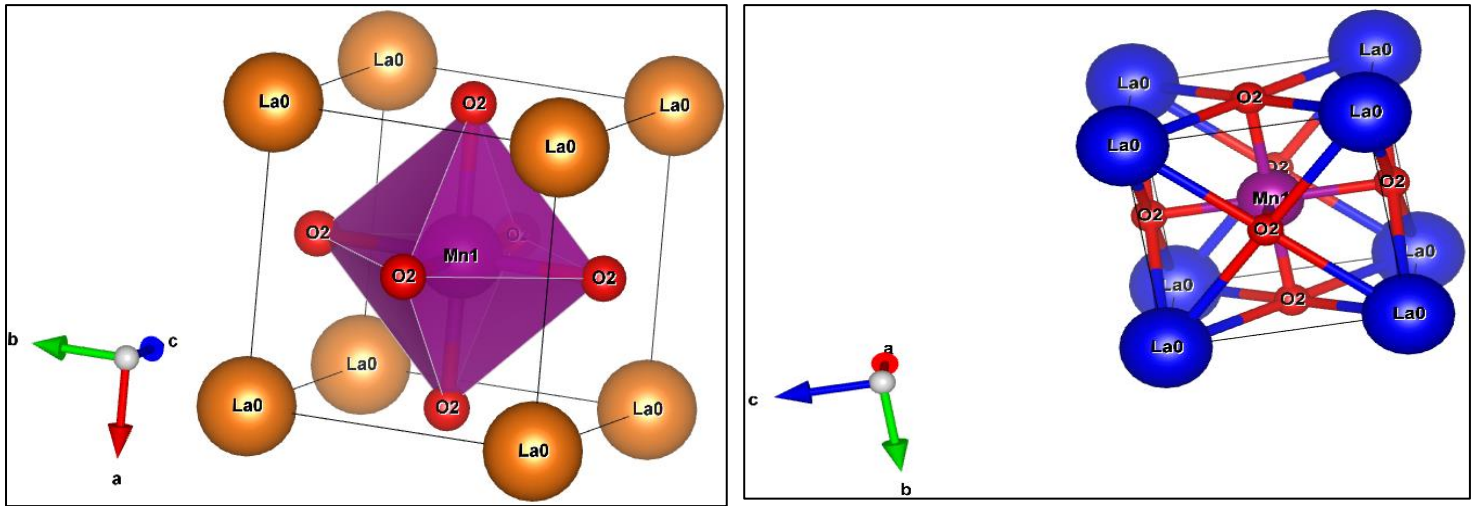
#### 2.IV. البنية البلورية للمركب $\text{LaMnO}_3$

تتوافر البنية البلورية البيروفسكايت المثالية في صورة مكعب بسيط وتنتمي إلى المجموعة الفضائية  $\text{Pm}\bar{3}m$  زمرة فراغية رقم (221) [4]. يتم تحديد استقرار وتشوه البنية البلورية بواسطة عامل التسامح [5]، وهو معيار يقيس التوازن بين الروابط ( $\text{La-O}$ ) و ( $\text{Mn-O}$ ) بناءً على نصف القطر الأيوني لكل من  $\text{La}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{O}$  تم اكتشاف وجود بنية أساسية للمركب، البنية المعينية القائمة وذلك بعد حساب عامل التسامح حيث  $t=0.9543$ ، وتم التأكد من ذلك تجريبياً، حيث تبين أن البنية البلورية للمركب تتأثر بتغير درجات الحرارة. عند درجات الحرارة المحددة بين (700-800)، يتبلور المركب في البنية المعينية القائمة وينتمي إلى المجموعة الفضائية  $\text{Pnma}$  زمرة فراغية رقم (62). أما عند درجات الحرارة (900-1000-1100)، يتبلور المركب في البنية السداسية وينتمي إلى المجموعة الفضائية  $R\bar{3}C$  زمرة فراغية رقم (167). تم الكشف عن هذه الاختلافات في البنية البلورية للمركب  $\text{LaMnO}_3$  من خلال دراسة تجريبية مستفيضة وتحليل البيانات المستخلصة منها. هذا الفهم الأعمق للتغيرات البنيوية في المركب يساهم في توسيع معرفتنا بالتركيب البلوري للمواد وتأثير التغيرات في درجات الحرارة على تلك البنية.

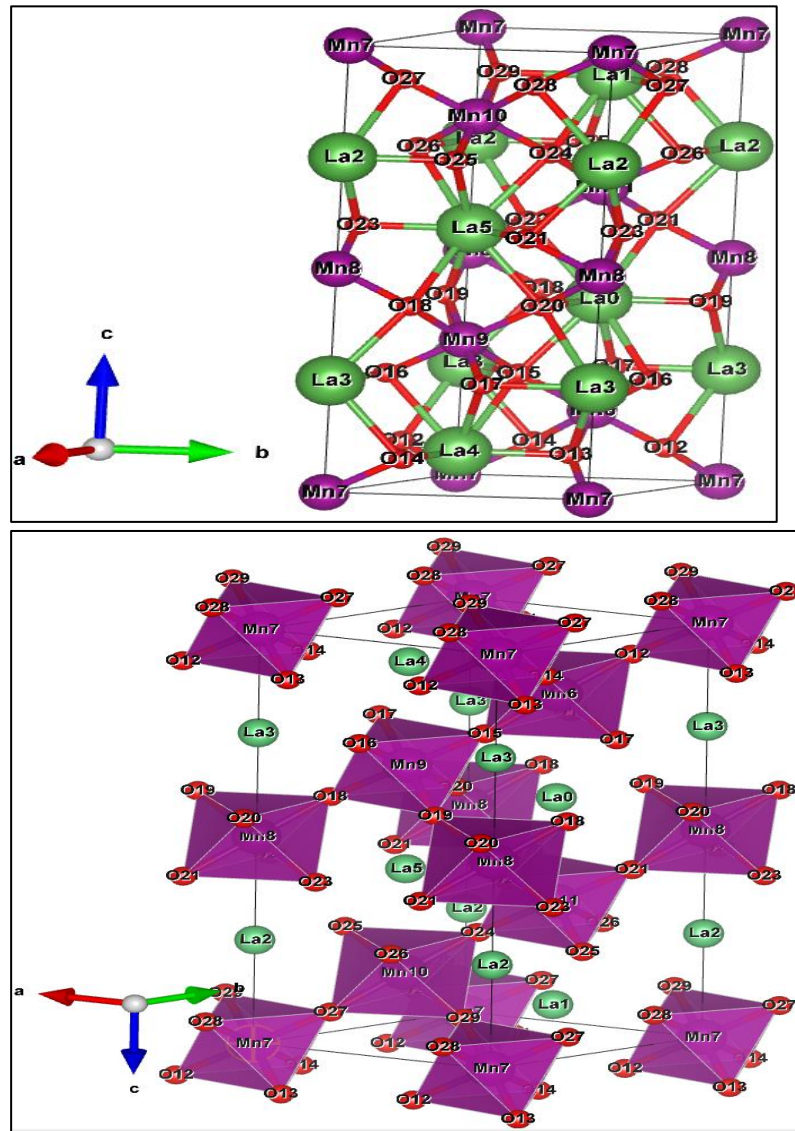
ان الانتقال من بنية إلى بنية أخرى يكون عن طريق تشوه ودوران ثماني الأوجه (Tetrahedra) المشكلة من  $\text{MnO}_6$  (انظر للشكل التالي)، هذه التشوه يؤدي إلى تغير الزاوية  $\text{Mn-O-Mn}$  من الزاوية المنفرجة ( $180^\circ$ ) إلى  $156.31^\circ$  في البنية البلورية السداسية و  $152.04^\circ$  في البنية البلورية المعينية القائمة للمركب  $\text{LaMnO}_3$

الجدول (1.IV): يحدد مواقع الذرات لمختلف البنى (مكعبة ومعينية وسداسية) وتكافؤ المركب  $\text{LaMnO}_3$ .

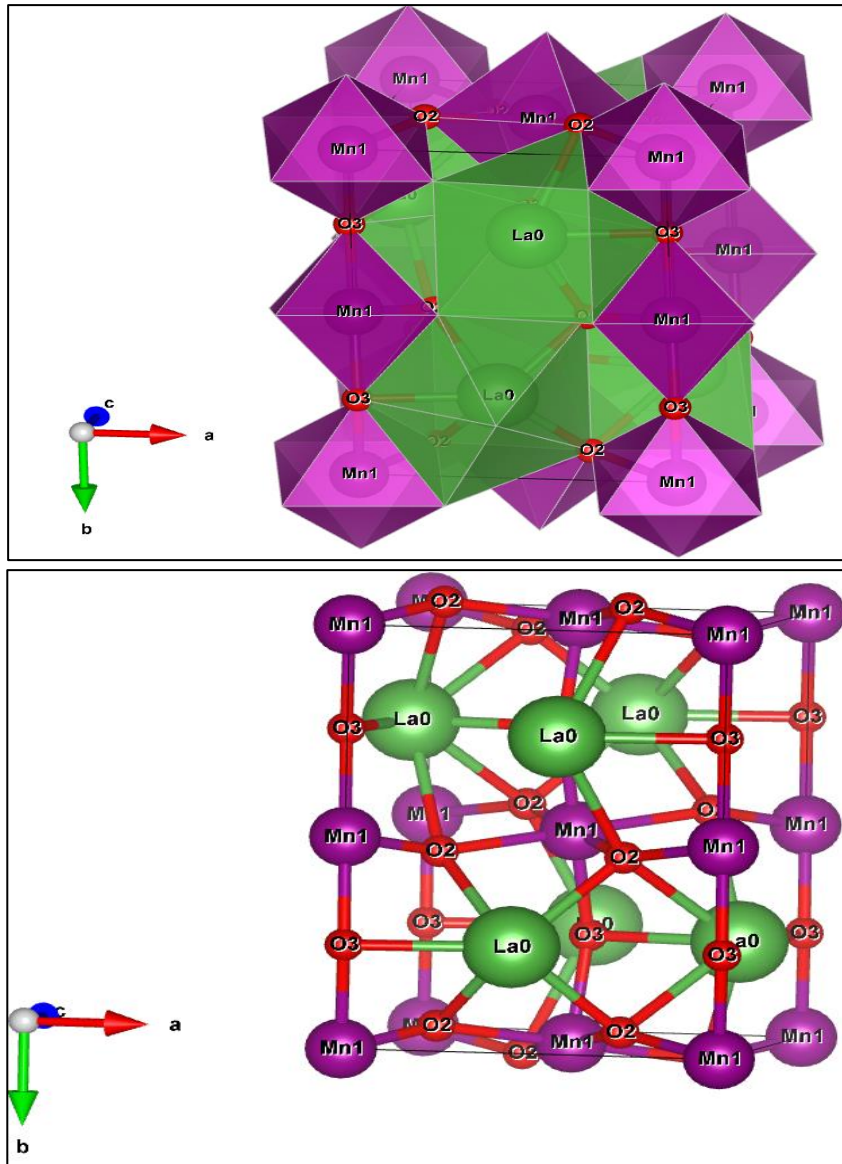
مواقع الذرات					حالة التكافؤ	البنية
1a	La	0	0	0	La: [Xe] $5d^1 6s^2$	المكعب $\text{Pm}\bar{3}m$
1b	Mn	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Mn: [Ar] $3d^5 4s^2$	
3c	O	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	O: [He] $2S^2 2P^4$	
4a	Mn	0	0	0	La: [Xe] $5d^1 6s^2$ Mn: [Ar] $3d^5 4s^2$ O: [He] $2S^2 2P^4$	المعيني القائم <b>Pnma</b> <b>T=700C°</b>
4c	La	0.48050	0.25	0.00440		
4c	O	0.50640	0.25000	0.56520		
8d	O	0.22740	0.03430	0.27400		
6b	Mn	0	0	0	La: [Xe] $5d^1 6s^2$ Mn: [Ar] $3d^5 4s^2$ O: [He] $2S^2 2P^4$	السداسية $R\bar{3}c$ <b>T=1100C°</b>
6a	La	0	0	$\frac{1}{4}$		
18e	O	0.4497 0	0	$\frac{1}{4}$		



الشكل (1.IV): البنية البلورية المكعبة للمركب  $\text{LaMnO}_3$ .



الشكل (2.IV): البنية البلورية السداسية للمركب  $\text{LaMnO}_3$ .



الشكل (3.IV): البنية البلورية المعيني القائم للمركب  $\text{LaMnO}_3$ .

من اجل القيام بالحسابات يجب إيجاد القيم التالية:

1. اختيار قيمة  $R_{mt}$  (نصف قطر الكرة MT) لذرات  $\text{Mn}$ ،  $\text{La}$  و  $\text{O}$  يعتمد على شرطين أساسيان:
  - تجنب تداخل كرة (MT).
  - يجب ان تكون اغلبية الالكترونات القلبية داخل الكرة (MT).
2. معامل  $RK_{\max}$  يعطى بالعلاقة:

$$RK_{\max} = R_{\text{MT}}^{\min} \times K_{\max} \quad (1. \text{IV})$$

$R_{\text{MT}}^{\min}$ : اصغر قطر للكرة MT

$K_{\max}$ : الشعاع الناظمي للموجة المستوية

3.  $K_{Point}$  تعرف على أنها عدد النقاط  $K$  في منطقة بريليون الاولى.

الجدول (2. IV) تم اختيار انصاف الاقطار كرة (MT) وانتقاء اختياري للنقاط الخاصة ( $R_{mt} \times K_{max}$ ) ( $K_{Point}$ )

حسب تقريب GGA وذلك باستخدام الحساب الذاتي SCF للمركب  $LaMnO_3$ .

الجدول (2. IV): قيم كل من  $R_{mt} \times K_{max}$  ،  $K_{Point}$  للمركب  $LaMnO_3$  حسب تقريب GGA

GGA	الوسائط	المركب $LaMnO_3$ الطور
8	$R_{MT} * K_{max}$	المكعب $Pm\bar{3}m$
1000	$K_{points}$	
2.50	$R_{MT}(La)$	
1.89	$R_{MT}(Mn)$	
1.63	$R_{MT}(O)$	
8	$R_{MT} * K_{max}$	السداسية $R\bar{3}c$
1000	$K_{points}$	
2.20	$R_{MT}(La)$	
1.980	$R_{MT}(Mn)$	
1.60	$R_{MT}(O)$	
8	$R_{MT} * K_{max}$	المعيني القائم $Pnma$
1000	$K_{points}$	
2.20	$R_{MT}(La)$	
2.00	$R_{MT}(Mn)$	
1.45	$R_{MT}(O)$	

### 3.IV. الخصائص البنيوية

#### 1.3.IV. ثوابت البنية

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركب  $\text{LaMnO}_3$  في الاطوار الثلاثة والمبينة في الجدول (3. IV). انطلاقاً من المنحنيات المتحصل عليها يمكن حساب ثابت الشبكة البلورية  $a(A)$  و معامل الانضغاط الحجمي باستخدام معادلة الحالة لمرنغهان [6] و المعطاة بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2. IV)$$

$V_0$  : حجم الحالة الأساسية

$E_0$  : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم

$B$  : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3. IV)$$

$B'$ : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4. IV)$$

الجدول (3. IV) يوضح النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة البلورية معامل الانضغاطية  $\beta$  والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية  $\beta'$ .

الجدول (3.IV) : قيم كل من ثوابت الشبكة, معامل الانضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية  $\beta'$  للمركب  $\text{LaMnO}_3$  للأطوار (مكعبة - سداسية  $T=1100$  - ومعيني قائم  $T=700^\circ\text{C}$ ).

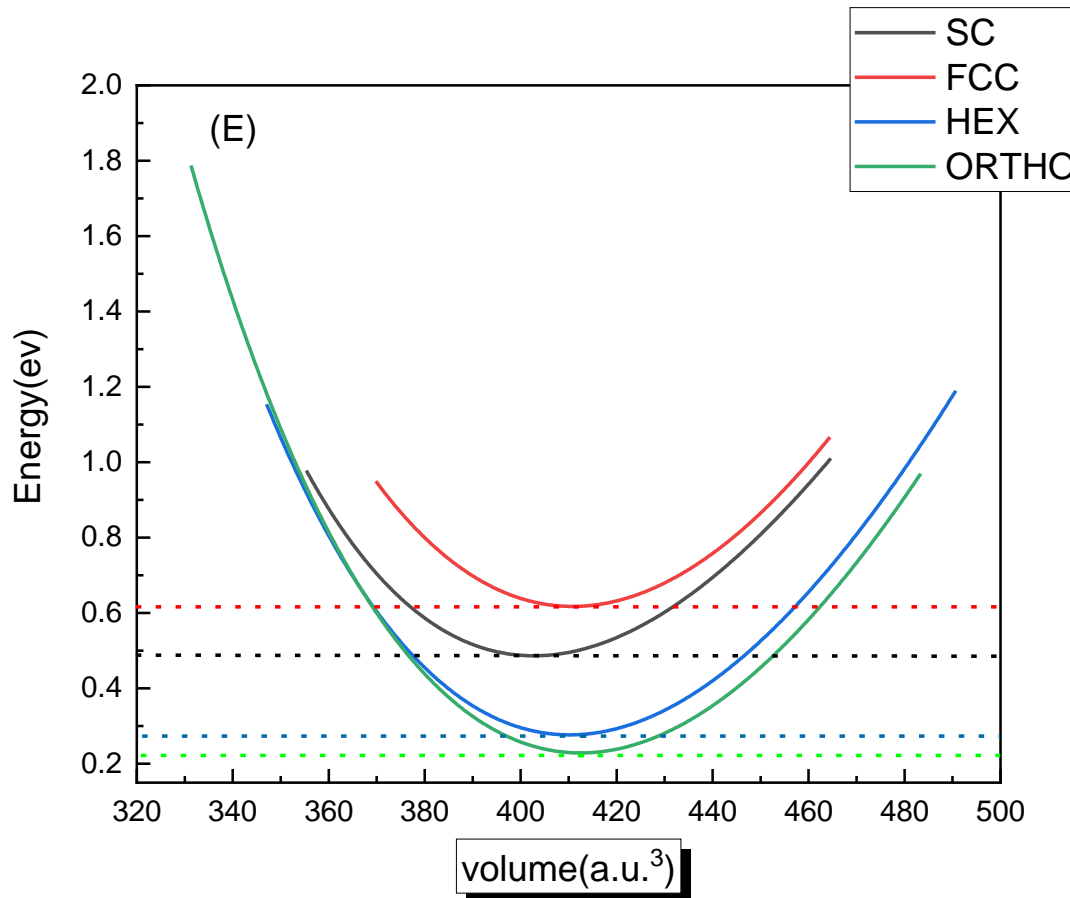
الطور	الثوابت	GGA	الحسابات التجريبية
المكعب $\text{Pm}\bar{3}m$	$a$ ( $\text{Å}$ )	3.9079	3.88
	$\Delta a/a$ (%)	0.719	
	$B$ (GPa)	151.9457	$163.22^{[7]}$
	$B'$	4.2541	$4.64^{[7]}$
	$(\text{Ry})E_{min}$	-19764.689221	
السداسية $R\bar{3}c$ $T=1100$	$a$ ( $\text{Å}$ )	5.5577805	5.514
	$\Delta a/a$ (%)	0.793978	
	$c$ ( $\text{Å}$ )	13.4112	13.49
	$\Delta c/c$ (%)	0.584136	
	$C/a$	2.4130496	2.4464998186
	$B$ (GPa)	156.9640	$152.57^{[7]}$
	$B'$	2.8520	$4.79^{[7]}$
	$(\text{Ry})E_{min}$	-39529.409292	
	$a$ ( $\text{Å}$ )	5.54872217542	5.508
	$\Delta a/a$ (%)	0.74	
	$b$ ( $\text{Å}$ )	7.86144727856	7.809

	0.67	$\Delta b/b$ (%)	المعيني القائم
5.484	5.60443388738	$c$ ( $A^\circ$ )	Pnma
	2.1	$\Delta c/c$ (%)	T=700C°
158.76 <sup>[7]</sup>	159.9467	B (GPa)	
2.41 <sup>[7]</sup>	2.7348	B'	
	-79058.832703	(Ry) $E_{min}$	

يبين الجدول (3.IV) التوافق الجيد بين نتائجنا والنتائج التجريبية. لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا والقيم التجريبية لثوابت الشبكة البلورية للأطوار (مكعبة -سداسية-معيني قائم) في حدود 0.72%، 0.79%، 1.69% على الترتيب باستعمال تقريب GGA لا توجد قياسات تجريبية فيما يخص معامل الانضغاط B ومشتقه بالنسبة للضغط B' للمركب  $LaMnO_3$ . تتوفر نتائج حسابية لمعامل الانضغاط B ومشتقه بالنسبة للضغط للمركب [7] تتوافق نتائج حساباتنا توافقا معقولا مع نتائج الحسابات السابقة للمركب

#### 2.3.IV دراسة استقرار المركب $LaMnO_3$

قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم حسب تقريب GGA للمركب  $LaMnO_3$  لكل من الأطوار (مكعبة بسيطة - مكعبة ممركة الوجوه -سداسية - معيني قائم) تمثل المنحنيات d.c.b.a الموضحة في الشكل (IV.4) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم.



الشكل (4.IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة حجم وحدة بنيوية للمركب  $\text{LaMnO}_3$  للأطوار (للمكعبة البسيطة والمكعبة ممركرة الأوجه والسداسية والمعيني القائم باستعمال تقريب GGA)

#### 4.IV. تحليل النتائج

يمثل المنحنى تغير الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية الأساسية الموافق للوحدة الأولية للمركب  $\text{LaMnO}_3$  حيث نلاحظ ان قيمة الطاقة توافق الحجم  $V_0 = 402.80 \text{ a.u.}^3$ ، بينما الطاقة الدنيا للبنية السداسية توافق الحجم  $V_0 = 410.82 \text{ a.u.}^3$ ، اما بالنسبة للبنية المعينية فان الحجم الموافق للطاقة الكلية الدنيا  $V_0 = 410.24 \text{ a.u.}^3$ . قمنا أيضا باعتبار البنية المكعبة الممركرة الأوجه ووجدنا ان الحجم الموافق للطاقة الدنيا هو  $V_0 = 412.46 \text{ a.u.}^3$  بالإضافة إذا ما قمنا بمقرنة الطاقة الدنيا لكل بنية يتبين ان البنية المعينية هي البنية الأكثر استقرارا وان البنية السداسية هي ثاني بنية مستقرة مع فارق طاقي ضئيل. أن النتائج النظرية المتحصل عليها هنا تتوافق مع الاستنتاجات التجريبية المعروضة في الفصل السابق وما تبقى لنا هنا انه فعليا يوجد حاجز طاقي موافق لتباين درجات المعالجة الحرارية.

## المراجع

- [1] L. Hedin and B. I. Lundqvist, j. phys. C 4, 2064 (1971).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin, and S. B. TRICKEY? Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990)
- [3] John P. Perdew, Kieron Burke,\* Matthias Ernzerhof Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118 (Received 21 May 1996).
- [4] Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba, 2012
- [5] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6, thèse de doctorat, Universite Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [7] KORIBA, Imane, et al. Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO<sub>3</sub> phases: Theoretical investigations. Computational Condensed Matter, 2021,29: e00592.

الخاتمة

## الختام

الدراسة في أي مجال تبدأ من نقطة الصفر وتتطلب جهودًا مستمرة ومستمرة لتحقيق الأهداف المطلوبة. قد يكون الطريق طويلاً ومليئاً بالتحديات والتعقيدات، ولكن ذلك لا يعني أننا لم نحقق أي تقدم. والتوصل إلى نتائج نهائية يتطلب الصبر والاستمرارية. بناءً على البحث المنجز في هذه المذكرة بمخبر فيزياء وكيمياء المواد بجامعة محمد بوضياف - المسيلة، والذي كان يهدف لتحضير مركب  $\text{LaMnO}_3$  المطعم بالباريوم (Ba) بطريقة محلول هلام مع الاحتراق بتراكيز مختلفة والحصول على مسحوق من رتبة النانومتر، تمكنا من وتحديد التحولات الطورية للهلام المكافئ لتحضير المركب LMO بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلّي والمسعري كما تم حساب طاقة التنشيط وبعض معاملات التحول الديناميكي منها عامل أفارمي الـ  $n$  و  $m$  من أجل تحديد آلية تشكل حيث وجدنا قيمة  $m$  قريبة جدا من مجال القيمة 1.5 و هو ما يبين أن عملية النمو تتم بالإنتشار الحجمي في ثلاثة أبعاد مع بقاء ثابت لعدد النويات.

ثم قمنا بالتحليل الكيفي لمركب  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  بدرجات حرارت المعالجة من 700 إلى  $1100^\circ\text{C}$  وجد أن له بنية معينة قائمة  $\text{Pnma}$  وسداسية  $R\bar{3}c$  باختلاف درجة الحرارة وإيجاد قيمة متوسط البعد البلوري تتراوح من 30 الى 40 نانومتر، هذا ما يسمح بالتحكم في الخواص المغناطيسية والخواص الفيزيائية لبنية المادة.

تم تأكيد هذه النتائج التجريبية بالحسابات النظرية باستعمال المحاكات ببرنامج Wien2K أن مركب  $\text{LaMnO}_3$  يمتلك بنى أساسية هي  $\text{Pnma}$  ثم  $R\bar{3}c$  مع فرق طاقي صغير مما يمكننا من الانتقال من بنية الى بنية. إلا ان دراسة الخواص المغناطيسية تبقى شيء لم نستطع التحقق منه لعدة أسباب منها الوقت، يمكن أن تقيد الدراسات المستقبلية والأبحاث الإضافية في تعزيز الفهم وتحقيق النتائج بأكثر دقة وشمولية.

## ملخص

إن الهدف الاساسي من هذا البحث هو تحضير المركب  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  بطريقة محلول هلام والدراسة البنيوية له. التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي استعملوا في دراسة التحولات الطورية للمساحيق المحضرة وهذا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة ولغاية  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  وبسرعة تسخين مختلفة. انعراج الأشعة السينية استعمل في تحديد ماهية الأطوار المتبلورة ونسبتها المئوية للمساحيق المحضرة المعالجة في درجات الحرارة من  $700$  لغاية  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، ثم حساب طاقة التنشيط للتشكل ومعامل أفرامي للنمو وذلك باستخدام نتائج كل من التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الكتلي دعمت النتائج بدراسة نظرية لمركب  $LaMnO_3$  فوجد توافق بين النتائج.

## Abstract

The main objective of this work is to prepare the compound  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  by sol-gel method and its structural study. Differential thermal analysis and mass thermal analysis were used to study the phase transformations of the prepared powders, starting from room temperature up to  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  and with different heating speeds.

X-ray diffraction was used to determine the nature of the crystalline phases and their percentage of the prepared powders treated at temperatures from  $700$  to  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , then the activation energy for formation and the Avram coefficient for growth were calculated using the results of both differential thermal analysis and thermal mass analysis. The results were supported by a theoretical study of  $LaMnO_3$  compound, and good agreement was found between optimized and observed structures.