

الانتقال الطوري من النظام البلوري رباعي الأضلاع إلى المكعبي والخصائص البنيوية لمركبات نانوية من تيتانات الباريوم المشابة بالسترونسيوم

محمد محسن محمد¹ أ.د. بدر الأعرج² أ.د. ناصر سعد الدين³

الملخص:

حضرت عينات مساحيق من المحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من أجل النسب (0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0), ودرست خصائصها البنيوية، والانتقالات الطورية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD. استخدمت طريقة طريقة وليامسون هول وطريقة مخططات الحجم والانفعال لتحليل أنماط الحيود وحساب حجم التبلور والانفعال. أظهرت القياسات البنيوية النقاوة العالية للمحاليل الصلبة المتشكلة، وامتلاك النسب $x \leq 0.15$ النظام البلوري رباعي الأضلاع. وتبدأ البنية البلورية بالانتقال إلى النظام البلوري المكعبي من النسبة $x=0.20$ ، حيث يتواجد كلا النظامين البلوريين رباعي الأضلاع والمكعبي في البنية من أجل النسب $x \geq 0.20$ ويكون النظام السائد عند النسبة $x=0.3$. تتناقص أبعاد وحدة الخلية، ويزداد نسبة تبلور النظام البلوري المكعبي في البنية البلورية للمحلول الصلب المتشكل بزيادة نسب الإشابة. تتقارب نتائج الطرق المستخدمة في تحليل حجم التبلور والانفعال، حيث بينت أن حجم التبلور ضمن المقياس النانوي، ويتناقص بتزايد انحلال Sr^{2+} مكان Ba^{2+} في الشبكة البلورية.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم، نقطة كوري، الفيروكهربائية، الانتقالات الطورية، الاستقطاب التلقائي.

¹ طالب دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين. inthislife77@gmail.com

² أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين. Badr.alaaraj@yahoo.com

³ أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث. nsaadaldin@yahoo.com

Tetragonal–Cubic Phase Transition and Structural Properties of strontium doped barium titanate Nanocomposites

Mohammad Mohseen Mohammad ¹

Badr Al-Araj ²

Nasser Saad Al-Din ³

Abstract:

Powder samples were prepared from solid solution $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ by solid state reaction method for the ratios ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$). X-ray diffraction (XRD) technique was used to study the phase transition and structural properties. Diffraction patterns were analyzed using the Williamson-Hall method and the Size-Strain plot method to calculate the crystallite size and strain. Structural measurements showed high purity of the formed solid solutions, and the ratio $x \leq 0.15$ crystallizes in the tetragonal crystal system. The transition of the crystal structure to the cubic crystal system starts from the ratio $x=0.20$, where both the tetragonal and the cubic crystal systems are present in the structure for the ratio $x \geq 0.20$ and the cubic crystal system is dominant at the ratio $x=0.3$. The dimensions of the unit cell decrease, and the percentage of crystallization of the cubic crystal system in the crystal structure of the formed solid solution increases with increasing doping ratios. The results of the methods used to analyze the crystallite size and strain converge, which showed that the crystallite size is within the nanoscale, and it decreases with increasing dissolution of Sr^{2+} in place of Ba^{2+} in the crystal lattice.

Keyword: Barium Titanat, Curie Point, Ferroelectric, transition phase, Spontaneous Polarization.

¹ Professor, Department of Physics –Faculty of science–Tishreen University.

E-mail: Badr.alaaraj@yahoo.com

² Professor, Department of Physics–Faculty of science–Al-Baath University.

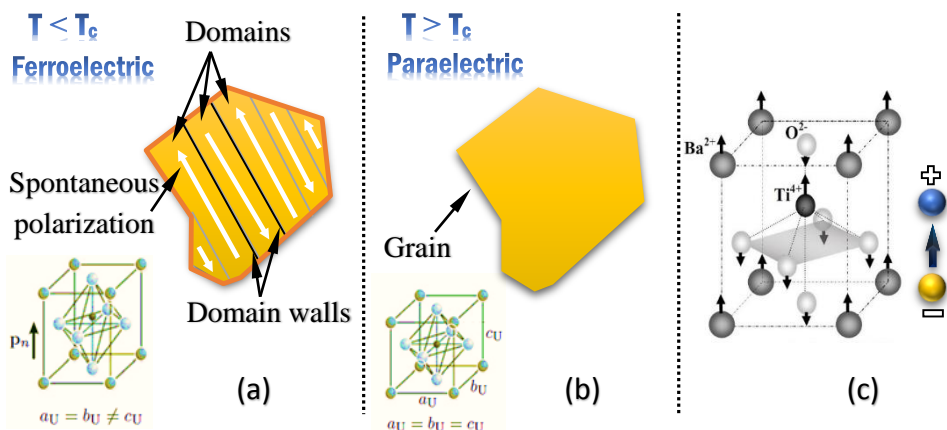
E-mail: nsaadaldin@yahoo.com

³ PhD student, Department of Physics–Faculty of science–Tishreen University.

E-mail: inthislife77@gmail.com

1. المقدمة: Introduction

من أهم الخصائص الفريدة لبعض العوازل الكهربائية Dielectrics وأكثرها إبهاراً وتميزاً هي الخاصية الفيروكهربائية Ferroelectric، والتي تتمثل بالاستقطاب التلقائي Spontaneous Polarization للمادة بغياب حقل كهربائي خارجي، والإمكانية التي تبديها بعكس اتجاه عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية Dipole Moment باستخدام حقول خارجية مناسبة. تتعلق هذه الخصائص بالبنية البلورية للمادة Crystal Structure، فيجب انعدام مراكز التناظر Noncentrosymmetric واحتوائها على مواقع ذرية بديلة أو متجهات جزئية للتمكن من عكس الاستقطاب، والاحتفاظ به بعد إزالة الحقل المطبق. ينتج عن عكس اتجاه الاستقطاب باستخدام حقل كهربائي مناسب تشكل دورة بطء فيروكهربائية Ferroelectric Hysteresis Loops. تمتلك المواد الفيروكهربائية مناطق ذات استقطاب موحد تدعى بالدومينات Domain [1]. بالإضافة إلى امتلاكها درجة حرارة معينة في حال تجاوزها تفقد خاصيتها الفيروكهربائية، تعرف بنقطة كوري Curie Point الشكل (1) [2].



الشكل (1): a: الطور الفيروكهربائي، b: الطور الباراكهربائي، c: آلية تشكل الاستقطاب التلقائي. تعتبر تيتانات الباريوم BaTiO₃ واحدة من أشهر المواد الفيروكهربائية، وأكثرها استخداماً، ودراسة بسبب خصائصها الفريدة وبنيتها البسيطة المتمثلة ببنية البيروفسكايت Perovskite بصيغتها العامة ABO₃، وتعتبر أول سيراميك بيزوكهربائي مكتشف [3,4]. تعتمد بنيتها

البلورية على درجة الحرارة. فعند نقطة كوري، تصبح البنية الدقيقة لوحدة الخلية غير مستقرة، ويجب أن تتحول إلى أكثر الحالات استقراراً. لذلك تهتز ذرات التيتانيوم Ti^{4+} حول مركز التناظر لجعل وحدة الخلية تحافظ على استقرار بنيتها المكعبة Cubic المتناظرة [5,4]. عند انخفاض درجة الحرارة دون نقطة كوري $T < T_c$ تتمدد وحدة الخلية المكعبة على طول أحد الحواف نتيجة انتقال أيونات الباريوم Ba^{2+} إلى الأعلى بمقدار 0.05 \AA عن مواقعها الأصلية في النظام البلوري المكعبي، وتنتقل أيونات التيتانيوم Ti^{4+} إلى الأعلى بمقدار 0.1 \AA ، وتتزاح أيونات الأكسجين O^{2-} للأسفل بمقدار 0.04 \AA لتشكل النظام البلوري رباعي الأضلاع Tetragonal كما يبين الشكل (c-1) [5]. ونتيجة للانتقالات الأيونية، لا ينطبق طويلاً مركز كتلة الشحنات الموجبة على السالبة، فتصبح خلايا الوحدة مستقطبة بشكل دائم وتتصرف كثنائيات أقطاب كهربائية، مشكلةً الاستقطاب التلقائي. يمتلك تيتانات الباريوم عدة أنظمة بلورية تبعاً لدرجة الحرارة. فهو يأخذ تركيب البيروفسكايت الأصلي (النظام البلوري المكعبي) فوق نقطة كوري T_c وتعرف المادة على أنها في الطور الباراكهربائي Paraelectric. عند تبريد المادة تحت نقطة كوري تتحول المادة إلى ثلاثة أطوار فيروكهربائية مختلفة على التوالي وهي رباعي الأضلاع، والمعيني القائم Orthorhombic، والموشور السداسي Rhombohedral، حيث أنها عملية قابلة للعكس من خلال التسخين، [6-8]. تنتج هذه التشوهات عن انزياح أيون التيتانيوم Ti^{4+} على طول المحاور البلورية في $\langle 100 \rangle$ ، $\langle 110 \rangle$ ، و $\langle 111 \rangle$ على التوالي، عندما تبرد البلورة من درجات الحرارة العالية (النظام البلوري المكعبي) إلى درجات الحرارة المنخفضة (نظام الموشور السداسي). يكون الانتقال بين الأشكال العديدة على شكل إزاحة ماعدا الانتقال بين النظام البلوري السداسي والمكعبي يتم من خلال إعادة بناء وحدة الخلية [8-10]. عند الوصول إلى درجة حرارة الانصهار أثناء عملية تليد تيتانات الباريوم تتحول البنية البلورية إلى النظام السداسي وتحافظ على هذه البنية عند انخفاض درجة حرارتها إلى درجة حرارة الغرفة، ولا ينتقل إلى النظام الرباعي أو الأنظمة البلورية الأخرى [4].

تتأثر الخصائص البنيوية والكهربائية لمركبات البيروفسكايت بكل من ظروف التحضير (الإعداد الميكانيكي للمساحيق، زمن ودرجة حرارة التكليل Calcination، والتلبيد sintering،...)، وعملية استبدال الذرات في البنية البلورية بأيونات ذرات أخرى. استقرار بنية البيروفسكايت لتيتانات الباريوم وإمكانية السيطرة على نظامها البلوري وعملية انتقاله من طور إلى آخر من خلال استبدال ذراتها في الشبكة البلورية بذرات مواد أخرى أو عن طريق التحكم بظروف التحضير فتح الباب واسعاً لدراسات عديدة قامت على تطوير هذه المواد، وتحسين خصائصها البنيوية والكهربائية وتحديد شروط العمل الأمثل لها الذي ساهم في تطور عدد كبير من التقانات في المجال العلمي والطبي والصناعي [12,11].

2. هدف البحث وأهميته: Aim of research and its importance

➤ تحضير مساحيق عالية النعومة والنقاوة من المحلول الصلب $BST_x] Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ اختصاراً بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (الطريقة السيراميكية) من أجل نسب الإثابة: $(x= 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30)$ عند درجة حرارة تكليل $1200^\circ C$ وزمن 2h.

➤ استخدام تقنية XRD للتحقق من اكتمال التفاعل وتشكل المحلول الصلب BTS_x ودراسة خصائصه البنيوية.

➤ دراسة تأثير الإثابة على النظام البلوري لتيتانات الباريوم النقية وآلية الانتقال من نظام بلوري رباعي (فيروكهربائي) إلى مكعبي (باراكهربائي).

➤ دراسة تأثير الإثابة على حجم التبلور، والكثافة، ونسبة تبلور المادة، ومقدار التشوه في البنية البلورية والأبعاد الذرية.

تكمّن أهمية البحث بالتعريف بأهم المواد الفيروكهربائية وآلية تعديل خصائصها البنيوية والكهربائية من خلال الإثابة وظروف التحضير. يساهم البحث تفسير آلية انتقال البنية من نظام بلوري رباعي الأضلاع إلى مكعبي بتأثير نصف القطر الأيوني والانفعالات والتشوهات المتشكلة في البنية نتيجة الإثابة، وتأثيرها على حجم ونسبة التبلور.

3. طرائق البحث ومواد: Methods and materials of research

1.3. تحضير العينات: Preparation of Samples

يحضر المحلول الصلب Solid Solution من مادتين في الطور الصلب على الأقل يتم التعامل معه على أنه مادة صلبة بلورية، أو كشبكة بلورية جديدة حيث تستبدل ذرات أو أيونات أو جزيئات مادة ما بذرات أو أيونات أو جزيئات مادة أخرى في حالتها البلورية. حضرت العينات المدروسة للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة Solid-State Reaction من أجل ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) باستخدام مواد أولية من كربونات الباريوم $BaCO_3$ (99% Prolabo)، وثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 (99.97% Sisco Research Laboratories)، وكربونات السترونسيوم $SrCO_3$ (99.9% Merck). حضرت العينات من خلال وزن النسب المطلوبة لكل مادة بالاعتماد على وزنها الجزيئي باستخدام ميزان إلكتروني عالي الحساسية ($0.0001g$). تعتبر عملية الإعداد الميكانيكي للنسب المحضرة بعد عملية الوزن من أساسيات هذه الطريقة في التحضير وذلك من خلال عملية طحن وخلط المواد الأولية باستخدام طاحونة الكرات المعدنية عالية الطاقة لمدة قدرها 14hr بعد غمرها بالكحول النقي، بسرعة دوران 150rpm. في المرحلة الثانية جرى التخلص من الكحول عن طريق تجفيف العينات بفرن التجفيف عند درجة الحرارة $100^\circ C$ لمدة 3h. يحدث التفاعل بين المواد الأولية بعملية معالجة حرارية تدعى بالتكليس وهي عملية تسخين المادة لدرجات حرارة مرتفعة دون نقطة الانصهار وذلك عند درجة الحرارة $1150^\circ C$ لمدة 2h بمعدل ارتفاع وانخفاض $5^\circ C/min$ باستخدام المرمدة الكهربائية (Lenton, AWF 12/12). ونتيجة لهذه العملية تتشكل العينات المدروسة وفقاً لمعادلة التفاعل التالية:



تم الإعداد الميكانيكي للمساحيق بعد عملية التكليس من خلال الخلط والطحن لمدة 8h، للحصول على مساحيق متجانسة، وعالية النعومة ومن ثم جففت عند $100^\circ C$ لمدة 3h.

2.3. توصيف البنية البلورية: Crystal Structural Characterization

أجريت عملية تحليل أنماط XRD باستخدام برنامج Xpert High Score، المزود بقواعد البيانات (PDF2، ICSD، و COD) والذي يعالج البيانات من خلال تحديد موقع وشدة وعرض القمة عند المنتصف بدقة عالية. وبعدها يبحث على أفضل تطابق مع قاعدة البيانات المرجعية، ومن ثم استخدام طريقة ريتفيلد Rietveld لتحديد بارامترات وحدة الخلية، والنظام البلوري والمجموعة الفراغية ومواقع الذرات في البنية البلورية وقرائن ميلر. كما تستخدم طريقة نسبة الكثافة المرجعية (RIR) Reference Intensity Ratio في التحليل الكمي التلقائي لتحديد نسبة التراكيب المؤلفة للعينة في حال اختيار إدخالين على الأقل من قاعدة البيانات المرجعية للمطابقة مع مخطط XRD للعينة وتظهر النسبة المئوية المقابلة لكل ملف ادخال. استخدام برنامج Origin 2022 للتحقق من دقة القياس من خلال تعويض علاقة براغ ($2d\sin\theta = \lambda$) في العلاقة التي تربط البعد بين مستويين بلوريين d في النظام البلوري المكعبي وقرائن ميلر hkl المقابلة لهذه المستويات وفق التالي [14,13]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (1)$$

من هذه العلاقة نستنتج بارامترات وحدة الخلية للنظام البلوري المكعبي:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

يعطى البعد بين مستويين بلوريين متتاليين في النظام البلوري الرباعي التي تمتلك قرائن ميلر hkl بالعلاقة [15,14]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (3)$$

نحصل على أبعاد وحدة الخلية للنظام رباعي الأضلاع من المستويات $(hk0)$ ، و $(00l)$:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} [h^2 + k^2] \quad (4)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2 l^2}{4\sin^2\theta} \quad (5)$$

3.3. حجم التبلور والانفعالات الشبكية: Crystallite Size & Lattice Strain

طورت علاقة شيرر عام 1918 لحساب حجم التبلور D باستخدام تقنية XRD من خلال قياس عرض منتصف الشدة β الموجودة عند الموقع 2θ في نمط الحيود. إن العلاقة بين حجم التبلور، وعرض القمة عند المنتصف هي علاقة عكسية كما تبين علاقة شيرر [16]:

$$D(nm) = \frac{k\lambda(nm)}{\beta_D \cos\theta} \rightarrow \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} \left(\frac{1}{\beta_D} \right) \quad (6)$$

λ : طول موجة الأشعة المستخدمة 1.78901 \AA ، k : ثابت الشكل يأخذ القيمة 0.94 ، β_D : عرض منتصف القمة العظمى. برسم تحويلات $\cos\theta$ بتابعية $\frac{1}{\beta}$ نحصل على قيمة D من ميل الخط البياني كما يبين الشكل (2-a). لا يتجاوز حجم التبلور المقاس المجال $(100-200nm)$ ، ويعتمد ذلك على أداة القياس، والعينة، ونسبة التشويش في الإشارة [17]. حيث ينتج عرض القمة عن ثلاثة عوامل رئيسية: أداة القياس، حجم التبلور D ، وانفعال الشبكية ε [18]. يتم قياس حجم التبلور وانفعال الشبكة البلورية بعد طرح التأثير الآلي من العرض الزاوي β ومن ثم يستخدم واحدة من الطرق التالية:

❖ طريقة وليامسون هول: Williamson– Hall Method (W–H)

تسمح هذه الطريقة بتمييز التوسع في القمة β_{hkl} المساوي إلى مجموع التعرض الناتج عن حجم التبلور β_D الذي يحسب بطريقة شيرر، وحجم التبلور الناتج عن الانفعال المجهرى β_S الذي يأخذ القيمة $4\varepsilon \cdot \tan\theta$ ، فنحصل على العلاقة [19-22]:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} \right) + 4\varepsilon \cdot \tan\theta \rightarrow \beta_{hkl} \cdot \cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \quad (7)$$

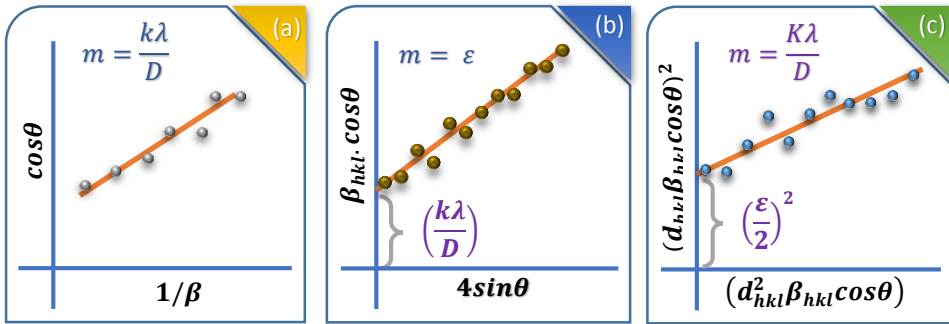
برسم تغيرات $\beta_{hkl} \cdot \cos\theta$ بتابعية $4\varepsilon \sin\theta$ نحصل على مستقيم، معادلته من الشكل $y=ax+b$ ، حيث $a=\varepsilon$ ، $b=k\lambda/D$ كما في الشكل (2-b). تمثل المعادلة (5) نموذج التشوه الموحد (UDM) Uniform Deformation Model، الذي يفترض أن الانفعال موحد في جميع الاتجاهات، وبالتالي مراعات الطبيعة المتناحية للبلورة [22].

❖ طريقة مخطط الحجم والانفعال: The Size-Strain Plot Method (SSP)

يمكن الحصول على تقييم أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال النظر في متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزن أقل للبيانات الناتجة عن قمم الحيود المقابلة لزوايا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً. تفترض هذه الطريقة أن ملف تعريف الحجم البلوري يوصف بتابع لورنتز، والملف التعريفي للانفعال يوصف بتابع غوص. فنجد [22-25]:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \frac{K\lambda}{D} (d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (8)$$

حيث K ثابت يعتمد على شكل الجسيمات، ويأخذ القيمة $\frac{3}{4}$ بالنسبة للجسيمات الكروية. برسم تحويلات $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعة $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ لجميع القمم نحصل على حجم الحبيبات من ميل الخط البياني وعلى الانفعال من تقاطع المستقيم مع المحور y.



الشكل (2): طرق تحديد D، وε من بيانات XRD: (a) شيرر. (b) طريقة W-H. (c) طريقة SSP.

4.3 التبلور وكثافة الانخلاعات: Crystallization & Density of Dislocations

تستخدم مساحة القمة للقياس الحقيقي لشدة القمة، ونسبة التبلور، وكمية الطور في حال مزيج من الأطوار. تعطى نسبة تبلور العينة باستخدام مخططات XRD بالعلاقة [26]:

$$\%C = \frac{A_{cryst}}{A_{total}} \times 100 \quad (7)$$

A_{cryst} : مجموع مساحات القمم البلورية، A_{total} : كامل مساحة أنماط الحيود.

الانخلاعات هي الاسم الشائع للعيوب الخطية في المواد المتبلورة المتمثلة في اختلال انتظام التوزيع الهندسي للذرات. ويعرف خط الانخلاع على أنه الخط الفاصل بين شطري انخلاع البلورة. أما كثافة الانخلاعات فهي درجة تركيز خطوط الانخلاع في البلورة، ويعبر عنها

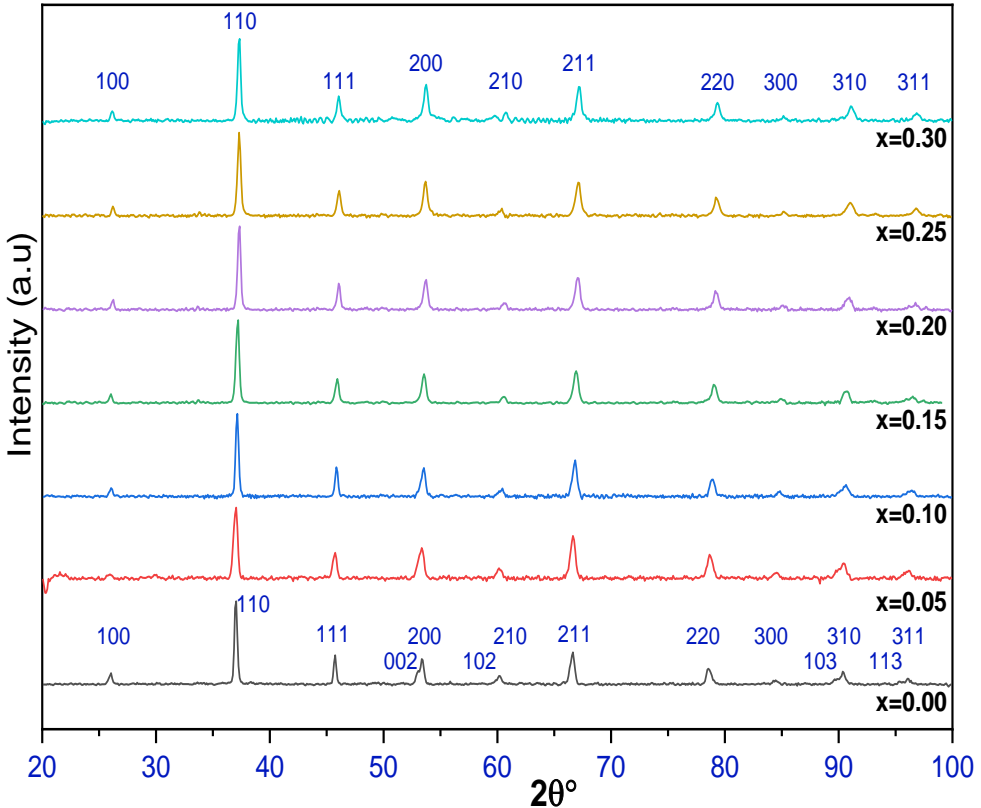
بعدد خطوط الانحلال التي تتقاطع مع وحدة المساحة. تعطى كثافة الانحلال بالاعتماد
على علاقة *Williamson and Smallman* [27]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \text{ (lines/m}^2\text{)} \quad (8)$$

4. النتائج والمناقشة: Results and Discussion

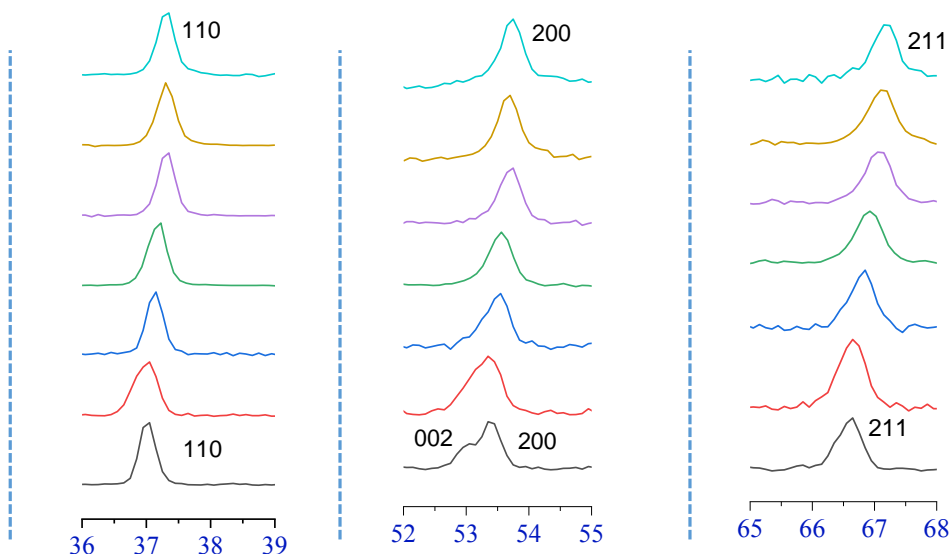
1.4 دراسة الخصائص البنيوية: Study of structural properties

درست الخصائص البنيوية للعينات باستخدام جهاز قياس الحيود PHILIPS PW 1840،
الذي يستخدم الشعاع CoK_α ($\lambda = 1.78901\text{nm}$)، وكمون تسريع 40kV، وخطوة 0.05°
للحصول على بيانات XRD ضمن مجال الزوايا ($100^\circ - 20^\circ$) كما يبين الشكل (3).



الشكل (3): أنماط حيود الأشعة السينية عن المحلول الصلب $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

تم التحقق من تشكل بنية $BaTiO_3$ النقية، اعتماداً على قاعدة البيانات المرجعية حيث تطابق نمط الحيود المتشكل مع الطور المرجعي ذو الرقم المتسلسل JCPDS-50626. وهو ما يتفق مع دراسات سابقة استخدمت نفس طريقة التحضير عند درجة حرارة تكليس أعلى [28]. تتشكل بنية $BaTiO_3$ المشابهة بالسترونسيوم من أجل باقي النسب حيث أظهرت مخططات XRD النقاوة العالية للبنية المحضرة، واكتمال التفاعل بين المواد الأولية عند زمن، ودرجة حرارة التكليس، الذي يؤكد على أهمية الإعداد الميكانيكي للعينات قبل التكليس باستخدام طاحونة الكرات المعدنية، التي ساهمت في تجانس طور المواد المتشكلة، وخفضت من زمن، ودرجة حرارة التكليس مقارنة مع دراسات سابقة [29-32]. يبين الشكل (4) التغيرات التي طرأت على قمم الحيود بتأثير انحلال Sr^{2+} في البنية البلورية لتيتانات الباريوم مكان Ba^{2+} . يحدث تغير في شكل وشدة قمم الحيود، وتتزاح القمم باتجاه الزوايا الكبيرة بتزايد قيم x نتيجة تناقص البعد بين المستويات البلورية بتأثير نصف القطر الأيوني الصغير للسترونسيوم ($r_i=1.18\text{\AA}$) مقارنة بالباريوم ($r_i=1.38\text{\AA}$)، وبالتالي تناقص ابعاد وحدة الخلية. أظهرت الدراسة والتحليل الكمي لمخططات XRD باستخدام برنامج Origin 2022، و High Score Plus، تناقص ابعاد وحدة الخلية بتزايد نسب الإشابة وتبلور العينات ذات النسب $x \leq 0.15$ بالنظام البلوري رباعي الأضلاع، ومن أجل النسب الأعلى تبدأ البنية البلورية بالانتقال إلى النظام البلوري المكعبي كما يبين الجدول (1)، حيث يلاحظ تزايد نسبة النظام البلوري المكعبي بزيادة نسب الإشابة بتأثير نصف القطر الأيوني للذرات المؤلفة للبنية، وميل النظام إلى الاستقرار، باعتبار أن النظام البلوري المكعبي الأكثر استقراراً.



الشكل (4): التغيرات التي تطرأ على مخطط XRD للمحلول الصلب BST_x بتأثير الإشابة.

x	Phase ratio %T,%C	a=b (Å)	c(Å)	V(Å ³)	Crystal System	Space group	%C
0	100%T	3.992	4.015	64.357	Tetragonal	P4mm	98.31
0.05	100%T	3.989	4.006	64.027	Tetragonal	P4mm	96.11
0.10	100%T	3.984	4.003	63.832	Tetragonal	P4mm	93.87
0.15	100%T	3.978	3.999	63.638	Tetragonal	P4mm	92.74
0.20	59.8%T	3.975	3.996	63.473	Tetragonal	P4mm	90.26
	40.2%C	3.981	3.981	63.086	Cubic	Pm-3m	
0.25	53%C	3.976	3.976	62.856	Cubic	Pm-3m	90.12
	47%T	3.977	3.986	63.123	Tetragonal	P4mm	
0.30	90.9%C	3.969	3.969	62.537	Cubic	Pm-3m	87.35
	9.1%T	3.966	3.975	62.685	Tetragonal	P4mm	

الجدول (1): بارامترات وحدة الخلية ونسبة الأطوار في البنية البلورية للمحلول الصلب BST_x

2.4. حجم التبلور : Crystallization Size

تعتمد الخصائص الفيزيوكهربائية الفريدة للمواد متعددة التبلور على بنيتها البلورية التي تؤثر على تشكل عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية وحجم الاستقطاب في المادة، كما تؤثر على حجم الدومينات الفيزيوكهربائية وحركة جدرانها [2]. تم حساب متوسط حجم التبلور للمساحيق المحضرة بالاعتماد على طريقة وليامسون هول (W-H) من خلال رسم تغيرات $\beta \cdot \cos\theta$ بتابعية $4 \cdot \sin\theta$ كما يبين الشكل (5)، وطريقة مخطط الانفعال والحجم (SSP) من خلال رسم تغيرات $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعية $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ لجميع النسب المحضرة من المحلول الصلب BST_x المبينة في الشكل (6). نظمت النتائج في الجدول (2). أظهرت القياسات التجريبية التقارب الكبير في القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على كل من طريقة (W-H) وطريقة (SSP)، باعتبار كلا الطريقتين تفصلان تأثير حجم التبلور، وتأثير الانفعالات الشبكية على عرض قمم حيود الأشعة السينية عند المنتصف. أما طريقة شيرر فهي تربط بين عرض القمة عند منتصف الشدة مع ابعاد حبيبات التبلور فقط، وبالتالي فإن طرق القياس المتبعة من قبل (W-H)، وطريقة (SSP) أكثر دقة في تحديد حجم حبيبات التبلور باعتبار توسع القمة ينتج عن حجم الحبيبات البلورية، والانفعالات في الشبكة البلورية المؤلفة للحبيبة. أظهرت القياسات بكلا الطريقتين تناقص حجم التبلور بزيادة النسب المنحلة من السترونسيوم مكان الباريوم في الشبكة البلورية لأن نصف القطر الأيوني للسترونسيوم أصغر منه للباريوم، بالإضافة إلى أن عملية الإثابة تنقل نقطة انصهار المحلول الصلب نحو درجات حرارة أعلى وبالتالي تحتاج البنية إلى درجة حرارة أو زمن تكليس أعلى حتى تكتمل التفاعلات بين المواد الأولية خلال عملية المعالجة الحرارية، ونمو البلورات في البنية المتشكلة، ويتبين ذلك من خلال تناقص نسبة تبلور المحلول الصلب C% بزيادة نسب السترونسيوم كما يبين الجدول (1)، وذلك لأن نقطة انصهار المركب $SrTiO_3$ مساوية إلى $2080^\circ C$ [33]، وهي أعلى من نقطة انصهار $BaTiO_3$ المساوية إلى $1625^\circ C$ [28]، حيث تتعلق عملية نمو حبيبات التبلور بشكل مباشر بدرجة حرارة وزمن التكليس. تقدم طريقة SSP تقييم أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال قياس متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزن أقل

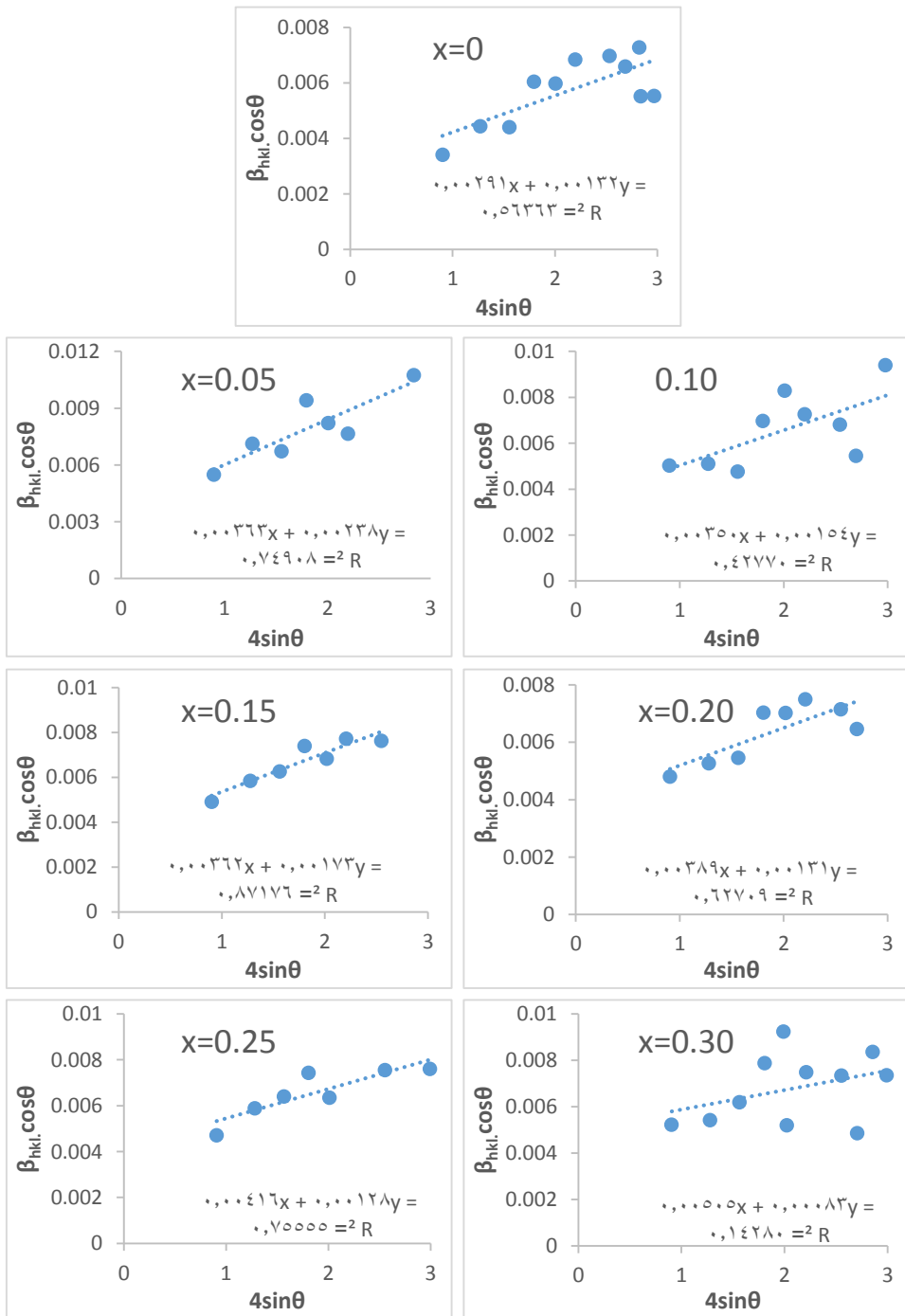
للبيانات الناتجة عن القمم المقابلة لزوايا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً. أجمعت الطرق المتبعة في قياس حجم التبلور على تشكل البنية النانوية للمحلول الصلب BST_x من أجل النسب المدروسة.

3.4. الانفعال: Strain

يعتبر الانفعال الميكروي مقياس لدرجة التشوه في ترتيب البنية الذرية بسبب الاجهادات ضمن الشبكة البلورية للمادة. تكون هذه التشوهات على شكل تغير في ثوابت الشبكية، بسبب الانخلاعات في البنية، والشواغر، واختلال في الترتيب الذري. تشمل مصادر الإجهاد الأخرى نقاط اتصال حدود الحبيبات البلورية، التي ترتفع فيها الاجهادات بسبب تلامس وتراص الحبيبات البلورية المتشكلة خلال عملية المعالجة الحرارية (التكليس، والتليد) [24]. ومهما كان سبب الإجهاد المتبقي في البلورات، فإن تأثيره سيؤدي إلى توزيع قيم d حول قيمة d_{hkl} في الحالة المثالية، وتأخذ القيمة δd . حيث تمثل النسبة $\delta d/d$ قيمة الانفعال الميكروي ε ، و d التباعد بين المستويات البلورية (hkl) . وفقاً لعلاقة براغ في الحيود $n \cdot \lambda = 2(d \mp \delta d) \cdot \sin(\theta \mp \delta \theta)$. فإن التقلبات في قيمة δd تسبب تعرض القمم. تكون هذه التقلبات ضمن الحبيبة البلورية أو كتقلب من حبيبة إلى أخرى. حيث يختلف الإجهاد المطبق على البنية البلورية من حبيبة إلى أخرى فهو يتعلق بحجم الحبيبة، والاتجاه البلوري السائد، وسطح التماس مع الحبيبات الأخرى. استخدم في تحديد قيمة الانفعال الميكروي مخططات وليامسون هول $(W-H)$ ، ومخططات الحجم والانفعال (SSP) ، ونظمت النتائج التجريبية في الجدول (2). أظهرت النتائج التجريبية تناقص الانفعالات في البنية البلورية بزيادة نسب السترونسيوم حيث تبين أن أعلى قيمة للانفعالات المتشكلة في البنية كانت عند النسبة $x=0.05$ ويعود السبب بأن النسبة المنخفضة من الشائبة ساهمت في نشوء خلل في انتظم ابعاد التبلور، وزيادة سطح التماس بسبب زيادة السطح النوعي للحبيبات البلورية، واختلال الانتظام الذري في الشبكة، والتغيرات التي تطرأ على ابعاد وحدة الخلية بسبب استبدال أيونات الباريوم واختلاف نصف القطر فتنشأ إجهادات على طول الشبكة البلورية عند هذه النسبة. تتناقص الانفعالات في البنية من أجل النسب الأعلى بسبب عودة الانتظام والتجانس إلى البنية البلورية وانخفاض الاجهادات المتشكلة بسبب نصف القطر الأيوني الصغير للسترونسيوم، وبدء تحول

البنية إلى النظام البلوري المكعبي الأكثر استقراراً الذي يصل إلى 90.9% من تركيب المادة عند النسبة $x=0.30$ والتي تقابل اخفض قيمة للانفعال كما يبين الجدول (2). تبين كلا الطريقتين وبالاعتماد على العلاقة (8) تزايد كثافة الانخلاعات بزيادة نسب الإشابة نتيجة اختلاف انصاف الأقطار الأيونية وتواجد بنية النظام البلوري المكعبي والرباعي معا من أجل النسب $x \geq 0.2$

x	Williamson–Hall method			The Size–Strain plot method		
	D(nm)	$\delta(l/m^2) \times 10^{14}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	D(nm)	$\delta(l/m^2) \times 10^{14}$	$\epsilon \times 10^{-4}$
0.00	57.989	2.974	3.3	58.169	2.955	13.711
0.05	46.327	4.659	5.95	34.250	8.525	17.436
0.10	48.048	4.332	3.825	42.466	5.545	17.088
0.15	46.429	4.639	4.325	40.587	6.071	16.733
0.20	43.257	5.344	3.25	40.055	6.233	14.142
0.25	40.376	6.134	3.205	38.174	6.862	14.560
0.30	33.319	9.008	2.086	33.228	9.057	12.490



الشكل (5): مخططات وليامسون هول للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

5. الاستنتاجات والتوصيات: Conclusions & Recommendations

1. حضرت عينات مساحيق من المحلول الصلب BST_x بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ودرست خصائصها البنيوية باستخدام تقنية XRD.
2. أظهرت مخططات XRD تشكل البنية البلورية للمركب BST_x ، واكتمال عملية التفاعل بين المواد الأولية باستخدام طريقة التحضير المستخدمة.
3. أظهرت قياسات XRD تبلور النسب $x \leq 0.15$ بالنظام البلوري رباعي الأضلاع بالكامل والذي يكسب المادة خاصتها الفيروكهربائية لانعدام مراكز التناظر، وتواجد كلا النظامين البلوريين الرباعي والمكعبي في البنية من أجل النسب $x \geq 0.20$.
4. تزداد نسبة النظام البلوري المكعبي في البنية بتزايد نسب Sr^{2+} وبسيطر على البنية عند النسبة $x=0.3$ ، الذي يدل على انتقال المادة إلى الطور الباراكهربائي.
5. تتناقص ابعاد وحدة الخلية للأنظمة البلورية المتشكلة في العينات بتزايد نسبة Sr^{2+} في البنية، بسبب نصف قطره الأيوني الصغير مقارنة بالباريوم الذي يحل مكانه.
6. استخدم كل من طريقة وليامسون هول وطريقة مخططات الحجم والانفعال في تحليل مخططات الحيود وحساب كل من أبعاد التبلور، والانفعال في البنية البلورية.
7. تتناقص أبعاد التبلور بزيادة نسب Sr^{2+} بسبب نصف قطره الأيوني الصغير مقارنة بالباريوم، وانزياح نقطة انصهار المركب إلى درجات حرارة أعلى وبالتالي الحاجة إلى زمن أو درجة حرارة تكليس أكبر لنمو ابعاد التبلور إلى حجوم أكبر والذي أثر مباشرة على نسبة تبلور العينات الذي يتناقص عند النسب العالية.

اعتماداً على ما سبق يوصى بدراسة تأثير نسبة النظام البلور رباعي الأضلاع والمكعبي على الخصائص الفيروكهربائية والبيزوكهربائية، وربطها مع الخصائص البنيوية، ودرجة حرارة المادة. ودراسة تأثير طرق وظروف التحضير على الخصائص البنيوية والكهربائية، كما يوصى بدراسة استخدامها كمكثفات سيراميكية، ومولدات فولطية، وأمواج فوق صوتية، وغيرها من التطبيقات التي تعتمد على الخصائص الفيروكهربائية أو البيزوكهربائية.

6. المراجع: References

1. Guyonnet J. *FERROELECTRIC DOMAIN WALLS : Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force ... Microscopy.*; 2016.
2. Sidorkin AS. *Domain Structure in Ferroelectrics and Related Materials.* Viva Books; 2008.
3. Mattur MN, Nagappan N. *Prediction of nature of band gap of perovskite oxides (ABO₃) using a machine learning approach.* Journal of Materiomics. Published online April 2022.
4. KAO, C. K., *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes.* Elsevier, Amsterdam, 2004.
5. Xiao CJ, Jin CQ. *Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics.* Materials Chemistry and Physics. 2008;111(2-3):209-212.
6. Bush AA, Ivanov SA. *Cubic and Tetragonal Modifications in BaTiO₃ Ceramic Samples: X-Ray Diffraction Analysis by the Rietveld Method.* Crystallography Reports. 2020;65(6):1025-1032.
7. Feng Z, Ren X. *Striking similarity of ferroelectric aging effect in tetragonal, orthorhombic and rhombohedral crystal structures.* Physical Review B. 2008;77(13). doi:10.1103/physrevb.77.134115
8. Yurtseven H. *Critical behavior of the spontaneous polarization and the dielectric susceptibility close to the cubic-tetragonal transition in BaTiO₃.* Journal of Advanced Dielectrics. 2015;05(03):1550024.
9. JU, L., *Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺-Doped BaTiO₃ Nanocrystals.* Ph.D Thesis, Waterloo University, Canada, 2009.
10. Puli VS, Li P. *Crystal structure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of La-doped BaTiO₃ semiconducting ceramics.* Journal of Advanced Dielectrics. 2015;05(03):1550027.
11. Bell JG. *Tuning of the microstructural and electrical properties of undoped BaTiO₃ by spark plasma sintering.* Open Ceramics. 2022;9:100244.
12. Gurpreet Singh, Mahmoud MM, et al. *Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites.* Wiley; 2016.
13. He BB. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction.* Wiley; 2018.
14. Zolotoyabko E. *Basic Concepts of X-Ray Diffraction.* Wiley-Vch; 2014.
15. Dyson DJ, And M. *X-Ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science.* Maney For The Institute Of Materials, Minerals, And Mining; 2004.
16. Abdulrahman NA. *Braggs, Scherre, Williamson–Hall and SSP Analyses to Estimate the Variation of Crystallites Sizes and Lattice Constants for ZnO Nanoparticles Synthesized at different Temperatures.* NeuroQuantology. 2020;18(1):53-63.
17. Puli VS, Li P. *Crystal structure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of La-doped BaTiO₃ semiconducting ceramics.* Journal of Advanced Dielectrics. 2015;05(03):1550027.
18. Mittemeijer EJ, P Scardi. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* Springer; 2010.
19. Mittemeijer E, Udo We. *Modern Diffraction Methods.* Wiley-Vch; 2013.

20. Endla P. *Preparation and characterization of zinc nanoparticles: Ball milling and Hall-Williamson method*. Materials Today: Proceedings. 2021;47:5391-5394.
21. Pelleg J, Elish E, Mogilyanski D. *Evaluation of average domain size and microstrain in a silicide film by the Williamson-Hall method*. Metallurgical and Materials Transactions A. 2005;36(11):3187-3194.
22. Dey PCh, Das R. *Impact of Silver Doping on the Crystalline Size and Intrinsic Strain of MPA-Capped CdTe Nanocrystals: A Study by Williamson–Hall Method and Size–Strain Plot Method*. Journal of Materials Engineering and Performance. 2021;30(1):652-660.
23. Sangeetha T, Elangovan A. *XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain plot approaches*. Physica B: Condensed Matter. 2020;595:412342.
24. Anu Krishna PG. *Temperature dependent micro strain analysis of Lanthanum oxide nanoparticle using Williamson-Hall and size-strain plot methods*. Materials Today: Proceedings. Published online June 2022.
25. Sapna, Budhiraja N, Kumar V, Singh SK. *X-ray Analysis of NiFe2O4 Nanoparticles by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Method*. Journal of Advanced Physics. 2017;6(4):492-495.
26. Panigrahi, R. *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
27. Richards, D. Angelis, R., *Shock-Induced Deformation of Tungsten Powder*. International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, Volume 47. 2004.
28. Rahangdale KK, Ganguly S. *Structure, dielectricity and ferroelectricity measurement of new perovskite ceramics (1-x)BaTiO₃-xBiMnO₃ synthesized by solid-state reaction*. Materials Chemistry and Physics. 2021;260:124114.
29. Yu Y, Wang X. *Dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by microwave sintering*. Ceramics International. 2013;39:S335-S339.
30. Curecheriu LP, Mitoseriu L. *Nonlinear dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics*. Journal of Alloys and Compounds. 2009;482(1-2):1-4.
31. Pandey S, Parkash O. *Structural, dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic studies on Ba_{1-x}Sr_xTiO₃(0.15 ≤ x ≤ 0.35)*. Modern Physics Letters B. 2019;33(17):1950193.
32. Zhang J, Zhai J. *Microwave and infrared dielectric response of tunable Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics*. Acta Materialia. 2009;57(15):4491-4499.
33. Bera J, Rout SK. *SrTiO₃-SrZrO₃ solid solution: Phase formation kinetics and mechanism through solid-oxide reaction*. Materials Research Bulletin. 2005;40(7):1187-1193.