

X-ray Diffraction Data Analysis of Solid Solution $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ by Size-strain and Williamson-Hall Plot Methods

Dr. Badr Al-Araj*

Dr. Nasser Saad Al-Din**

Mohammad Mohseen Mohammad***

(Received 8 / 3 / 2022. Accepted 12 / 6 / 2022)

□ ABSTRACT □

Barium titanate is classified as one of the most famous ferroelectric materials, and the most used in many scientific and technical applications, because of its unique properties, the possibility of modifying these properties and controlling them by doping, and the methods used in the preparation. The research aims to use X-ray diffraction technology (XRD) to study the effect of the addition of Tin on the structural and microscopic properties of barium titanate. Samples of solid solution $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ were prepared by a solid-state Reaction Method (SSR) at a calcination temperature of 1150°C and for two hours. XRD patterns showed the formation of the perovskite structure of all samples, and the transition of the structure from tetragonal to cubic crystal system at the ratio $x=0.1$. X-ray peak broadening analysis was used to evaluate the crystalline sizes and lattice strain by the Williamson-Hall and size-strain plot methods. These methods showed inconsistent results, but agreed that the smallest crystalline size was found at the ratio 0.05, and this ratio was found to correspond to the highest value of dislocation density. The size-and-strain scheme method showed increased agitation in the crystal structure with increasing tin ratios.

Keywords: Williamson-Hall, size-strain plot, Scherrer, crystallite size, lattice strain.

* Professor, Department of Physics –Faculty of science-Tishreen University-Lattakia – Syria.
Badr.alaaraj@yahoo.com

**Professor, Department of Physics–Faculty of science–Al-Baath University- Homs – Syria.
nsaadaldin@yahoo.com

***PhD student, Department of Physics–Faculty of science–Tishreen University-Lattakia–Syria.
inthislife77@gmail.com

تحليل بيانات حيود الأشعة السينية للمحلول الصلب $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ بطريقة مخططات الحجم والانفعال، ومخططات وليامسون هول

د. بدر الأعرج*

د. ناصر سعد الدين**

محمد محسن محمد***

(تاريخ الإيداع 8 / 3 / 2022. قُبِلَ للنشر في 12 / 6 / 2022)

□ ملخّص □

تصنف تيتانات الباريوم كأشهر المواد الفيروكهربائية، وأكثرها استخداماً في التطبيقات العلمية والتكنولوجية نظراً لخصائصها الفريدة، وإمكانية تعديلها والتحكم بها من خلال الإشابة، وطرق التحضير. فالغاية من البحث استخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD لدراسة تأثير الإشابة بالقصدير على خصائصها البلورية، والمجهرية. حضرت العينات BTS_x بطريقة تفاعل الحالة الصلبة عند درجة حرارة تكليس $1150^\circ C$ ولمدة ساعتين. أظهرت مخططات XRD تشكل بنية البيروفسكايت للمحلول الصلب BTS_x ، وانتقال البنية من النظام البلوي الرباعي إلى المكعبي عند النسبة $x=0.1$. استخدم كل من طريقة شيرر، ووليامسون هول، ومخطط الحجم والانفعال لتحليل القمم في مخططات XRD، وحساب حجم التبلور، والانفعال الميكروي، وكثافة الانخلاعات في البنية البلورية. اختلفت الطرق المستخدمة بالنتائج، واتفقت بأن أصغر قيمة لحجم التبلور يوافق النسبة $x=0.05$ ، ويقابل أعلى كثافة انخلاعات. بينت طريقة مخطط الحجم والانفعال تزايد الانفعالات في البنية بتزايد نسب القصدير.

الكلمات المفتاحية: وليامسون - هول، مخططات الحجم والانفعال، طريقة شيرر، حجم التبلور، انفعال الشبكية.

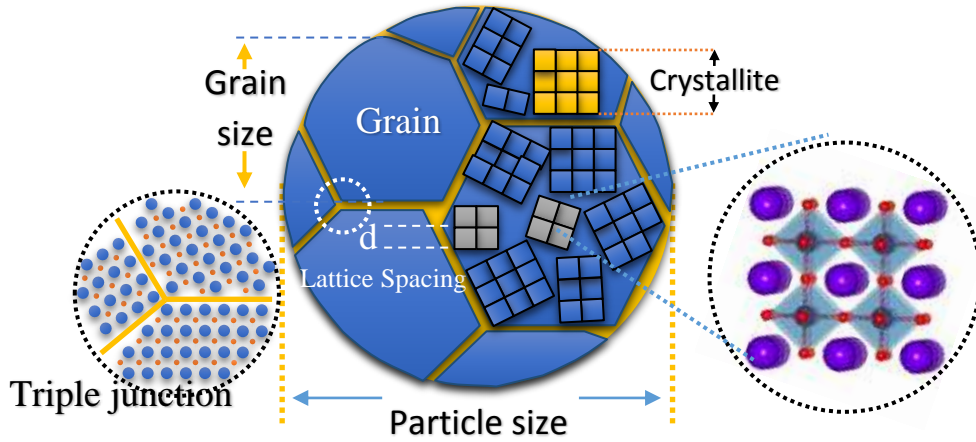
*أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Badr.alaaraj@yahoo.com

**أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية. nsaadaldin@yahoo.com

***طالب دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. inthislife77@gmail.com

مقدمة:

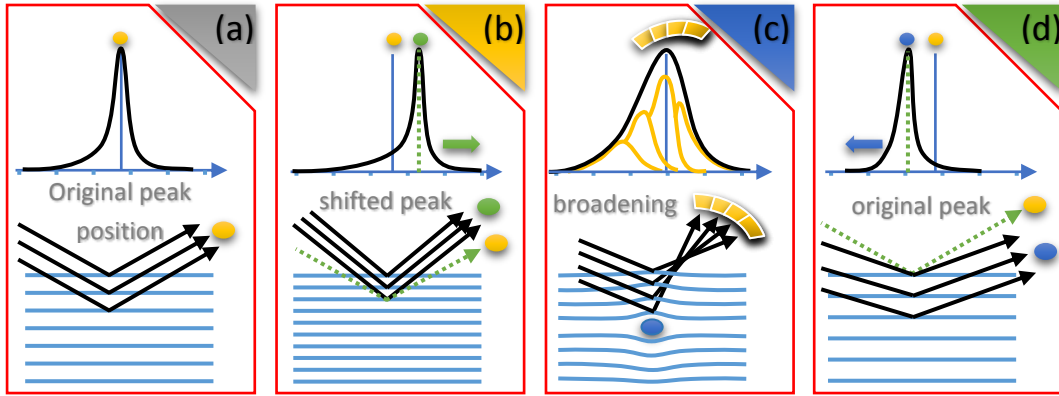
تضم عائلة البيروفسكايت Perovskite عدة أنواع من أكاسيد المعادن الانتقالية Transition Metal Oxides التي تمتلك الصيغة الكيميائية العامة ABO_3 وتتصف بخصائص كهربائية فريدة ومتنوعة، تشمل خصائص العزل الكهربائي، وأنصاف النواقل، والمعدنية، والناقلية الفائقة. لذلك لها أهمية كبيرة في الأبحاث، والتطوير. حيث استخدمت على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية، والعلمية المتطورة [1-3]. بالإضافة إلى خاصية العزل الكهربائي Dielectric لمركبات البيروفسكايت العازلة، فهي تمتلك أيضاً خصائص الكامنة، كالفيروكهربائية Ferroelectric، والكهروانضغاطية Piezoelectric، والكهروحرارية Pyroelectric، فضلاً عن خاصية التقبض الكهربائي Electrostriction المتمثلة بتغير أبعاد جسم العازل بتأثير الحقل الكهربائي [4-6]. يعتبر السلوك الفيروكهربائي أحد أهم الخصائص لمركبات البيروفسكايت العازلة، والمتمثل بالاستقطاب التلقائي Spontaneous Polarization القابل للعكس، والتي تظهر بوضوح في مادة تيتانات الباريوم المصنفة كمادة صديقة للبيئة، الذي جعلها تستخدم في العديد من التطبيقات كالمكثفات، ومقاومات معامل درجة الحرارة الموجبة PTC، وتخزين البيانات الضوئية عالية الكثافة، ومحول الطاقة فوق الصوتية، والأجهزة الكهروانضغاطية، وأنصاف النواقل [7-9]. هناك علاقة ارتباط مباشرة بين الخصائص الفيروكهربائية والخصائص البنيوية والمجهرية للمادة المتمثلة بالنظام البلوري السائد، وحجم التبلور Crystallite size، وحجم الحبيبات Grain size، وحجم الجسيمات Particle size المؤلفة للمادة كما هو مبين في الشكل (1). كما تتأثر الخصائص الفيروكهربائية بدرجة الحرارة، وظروف التحضير، والإشابة [10].



الشكل (1): مقارنة بين حجم التبلور والحجم الحبيبي وحجم الجزيئات في المواد متعددة التبلور.

يمتلك البيروفسكايت المثالي النظام البلوري المكعبي، الذي ترتبط بنيته بثمانية السطوح BO_6 ، والكاتيونات التي ينضمها. قد تحدث بعض الإزاحة، والتشوّهات في المواقع الذرية التي تحرف البنية عن حالتها المثالية، فتنقل إلى أشكال مختلفة: رباعي الاضلاع، ومعيني قائم، والنظام البلوري السداسي [11-12]. تمتلك المواد الفيروكهربائية درجة حرارة محددة تدعى نقطة كوري Curie Point (T_c) في حال تجاوزها تتحول بنيتها البلورية إلى النظام البلوري المكعبي ذو التناظر المركزي، وتتلاشى عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية فيها وتفقد خاصتها الفيروكهربائية [12,13].

تمتد البلورة المثالية في جميع الاتجاهات بلا حدود، وهذا غير ممكن في الحالة العامة للمواد، بسبب الحجم المحدود للبلورات. يؤدي الانحراف عن التبلور المثالي إلى اتساع قمم حيود الأشعة السينية عن هذه المواد [13-15].
 تمكنا تحاليل عرض قمم مخطط حيود الأشعة السينية من التعرف على انفعال الشبكة البلورية Lattice Strain، الذي يُعدُّ مقياساً لتوزيع ثوابت الشبكة الناتجة عن عيوب بلورية Crystal Imperfections، مثل انخلاع الشبكة Lattice Dislocations. بالإضافة إلى التقاطع الثلاثي لحدود الحبيبات Grain Boundary Triple Junction، والاجهادات الناتجة عن التلامس أو التليبد Contact or Sinter Stresses، وأخطاء التكدس Stacking Faults، واجهادات التماسك Coherency Stresses [16,17]. يبين الشكل (2) أنواع الانفعالات وتأثيرها على القمم.



الشكل (2): حيود الأشعة السينية عن المستويات البلورية في المواد المتبلورة وتأثير كل من البعد البلوري والعيوب البلورية والانفعالات الشبكية على شكل وموقع قمة حيود الأشعة السينية.

يتأثر عرض القمة في مخططات XRD بحجم التبلور، الذي هو مقياس لحجم مجالات الحيود المتماسكة، المعبرة عن طول ترابط المستويات البلورية المتواجدة بحالة منتظمة مشكّلة حبيبية بلورية منتظمة Crystal Grain في جميع نقاطها [18-20]. بشكل عام لا يكون الحجم البلوري للحبيبات هو نفسه حجم الجسيمات، لأنها تتألف من مجموعة من الحبيبات متعددة التبلور [21]. يؤثر كل من الحجم البلوري وانفعالات الشبكة على قمم براغ بطرق مختلفة. تزيد من عرض القمة، وشدتها وتنقل موضعها 2θ وفقاً لذلك، كما يبين الشكل (2). تستخدم عدة طرائق لتحديد تأثير الحجم البلوري والانفعال، كطرائق شيرر، ووليامسون هول، ومخططات الحجم والانفعال [21-24].

أهمية البحث وأهدافه:

- تحضير عينات من المحلول الصلب BTS_x بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، عند درجة حرارة تكليس $1200^\circ C$.
- دراسة تأثير الإشابة بالقصدير على الحجم الحبيبي وانفعالات الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات لتيتانات الباريوم باستخدام عدة طرق: شيرر، مخطط الحجم والانفعال، ووليامسون هول، والمقارنة فيما بينها.
- وتكمن أهمية البحث في:
- التعرف على الخصائص البنوية للمواد الفيروكهربائية، وفهم آلية عملها، وتعديل خصائصها من خلال الإشابة والإعداد الميكانيكي للمحاليل الصلبة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.
- المقارنة بين الطرق المستخدمة لتحديد الحجم الحبيبي والانفعال.

- الجديد الذي تقدمه الدراسة المتمثل في شروط التحضير، وبعض نسب الإشابة، وطرائق دراسة حجم التبلور وانفعال الشبكة البلورية لتيتانات الباريوم المشابة بالقصدير.
الدراسة النظرية:

1. طريقة شيرر: Scherrer method

تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية عن المساحيق لتقييم تأثير كل من الحجم الحبيبي وانفعالات الشبكة البلورية الناتجة عن التشوهات البلورية، والانخلاعات على توسع قمم مخطط حيود الأشعة السينية. إن العلاقة بين حجم التبلور D ، وعرض القمة الموافق لنصف قيمتها العظمى β هي علاقة عكسية كما تبين معادلة شيرر العلاقة (1) [19]:

$$D(nm) = \frac{k \cdot \lambda(nm)}{\beta_D(rad) \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

حيث λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة 1.78901 \AA ، k : ثابت الشكل ويأخذ القيمة 0.94 ، و β_D : العرض الموافق لمنتصف القمة العظمى، θ : موقع القمة. ينتج تعرض قمة براغ عن تأثيرات كل من جهاز القياس، والعينة. لفصل هذه المساهمات نجمع توسع قمة نمط حيود الأشعة السينية من مادة مرجعية كالسليكون مثلاً لتحديد التوسع الآلي. فالتوسع المصحح β_D المقابل لقمم انعراج المحلول الصلب BTS_x تم تقييمه باستخدام العلاقة (2) [20]:

$$\beta_D^2 = [(\beta^2)_{measured} - (\beta^2)_{instrumental}] \quad (2)$$

بالتعويض في علاقة شيرر، وإعادة صياغتها وفق العلاقة (3):

$$\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} \left(\frac{1}{\beta_D} \right) \quad (3)$$

ورسم تحولات $\cos\theta$ بتابعة $\frac{1}{\beta}$ لأنماط حيود الأشعة السينية عن المحلول الصلب BTS_x ، نحصل على حجم التبلور D من ميل الخط البياني كما يبين الشكل 3-a. لا يتجاوز حجم الحبيبات البلورية المقاسة بطريقة شيرر المجال (100-200nm)، الذي يعتمد على أداة القياس، العينة، ونسبة التشويش في الإشارة. يتناقص عرض قمة الانعراج مع زيادة حجم البلورة، فيصبح من الصعب فصل اتساع القمة الناتج عن الحجم البلوري عن العوامل الأخرى [19].

2. طريقة وليامسون هول: Williamson-Hall method

تعتمد هذه الطريقة على أن التعرض في منتصف قمة حيود الأشعة السينية β_{hkl} ناتج عن الحجم البلوري D ، وانفعال الشبكة البلورية ε (الإجهاد المسلط على البلورة)، وبالتالي يعطى التعرض β_{hkl} بالعلاقة (4) [23]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S \quad (4)$$

حيث β_{hkl} : عرض القمة عند المنتصف، و β_D : عرض القمة الناتج عن الحجم الحبيبي تحسب من علاقة شيرر، و β_S : عرض القمة الناتج عن الانفعال، بسبب العيوب البلورية، والتشوهات البلورية ويأخذ القيمة $4\varepsilon \cdot \tan\theta$ (تعبر ε عن انفعال الشبكة البلورية). بتعويض قيم β_D ، و β_S نحصل على العلاقتين (5) و (6) [21-24]:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta} \right) + 4\varepsilon \cdot \tan\theta \quad (5)$$

$$\beta_{hkl} \cdot \cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \quad (6)$$

ويرسم العلاقة بين تحولات $\beta_{hkl} \cdot \cos\theta$ بتابعة $4\varepsilon \sin\theta$ لجميع القمم لكل نموذج نحصل على مستقيم، معادلته من الشكل $y=ax+b$ ، حيث $a=\varepsilon$ ، $b=k\lambda/D$ كما يبين الشكل 3-b. لا تتبع طريقة W-H المقدار $1/\cos\theta$ كما هو الحال في معادلة شيرر لكنها تتغير بتابعة $\tan\theta$ بدلاً من ذلك. يسمح هذا الاختلاف الأساسي بين الطريقتين بتمييز التوسع في قمم الحيود نتيجة للحجم البلوري الصغير، عن التوسع الناتج عن الانفعال المجهرى.

إن تعرض القمة الناتج عن الحجم، والانفعال هما مكونان مضافان للعرض التكاملية الكلي لقمة براغ في هذه الطريقة. تمثل المعادلة (6) نموذج التشوه المنتظم (UDM) Uniform Deformation Model، الذي يفترض بأن الانفعال يكون موحداً في جميع الاتجاهات البلورية، وبالتالي مراعات الطبيعة المتناحية للبلورة، أي أن خصائص المواد مستقلة عن اتجاه القياس [25].

3. طريقة مخطط الحجم والانفعال: The Size-Strain plot method

أظهرت طريقة وليامسون هول بأن تعرض قمم حيود الأشعة السينية متناحية بشكل أساسي (موحد الخصائص اتجاهياً). وهذا يدل على أن مجالات الحيود متناحية، بالإضافة إلى مساهمة الانفعال الميكروي في تعرض القمة. مع ذلك في حالة توسع عرض القمة عند المنتصف، يمكن الحصول على تقييم أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال دراسة متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزناً أقل للبيانات الناتجة من قمم الحيود المقابلة لزوايا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً. تفترض هذه الطريقة في التقدير التقريبي، أن تأثير الحجم البلوري يوصف من خلال تابع لورنتز، ويوصف تأثير الانفعال بتابع غوص. تبعاً لذلك يون لدينا العلاقة (7) [24]:

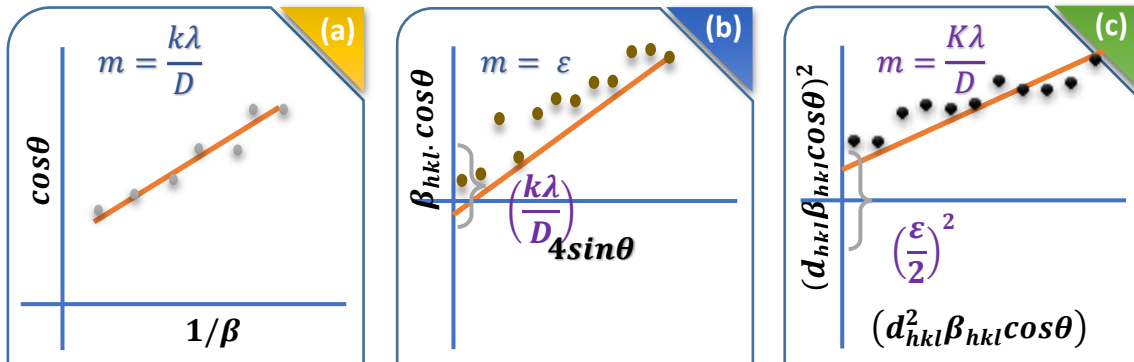
$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \frac{k\lambda}{D} (d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (7)$$

حيث أن k مقدار ثابت يعتمد على شكل الجسيمات، ويأخذ القيمة $\frac{3}{4}$ من أجل الجسيمات الكروية. تم في الشكل (3) وبشكل مشابه لطريقة وليامسون هول تم رسم المقدار $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعية $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ لجميع القمم في المحلول الصلب BTS_x ضمن مجال الزوايا 2θ الممتد من 20° وحتى 100° . في هذه الحالة يحدد حجم الحبيبات من ميل المستقيم الناتج، ونحصل على الانفعال من تقاطع الخط المستقيم مع المحور y .

4. حساب كثافة الانخالات: Calculation of the Density of Dislocations

الانخالات هي الاسم الشائع للعيوب الخطية في المواد المتبلورة المتمثلة في اختلال انتظام التوزع الهندسي للذرات. أما خط الانخلاع فهو الخط الفاصل بين شطري انخلاع البلورة. وتعرف كثافة الانخالات على أنها درجة تركيز خطوط الانخلاع في البلورة، ويعبر عنها بعدد خطوط الانخلاع التي تتقاطع مع وحدة المساحة في البلورة. تعطى كثافة الانخالات بعلاقة Williamson and Smallman [25,26]:

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

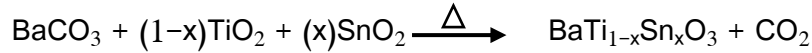


الشكل (3): الطرق المتبعة لتحديد الحجم الحبيبي والانفعال من بيانات XRD: (a) طريقة شيرر. (b) طريقة وليامسون هول. (c) طريقة مخطط الحجم والانفعال.

طرائق البحث ومواده:

1. تحضير العينات: Preparation of samples

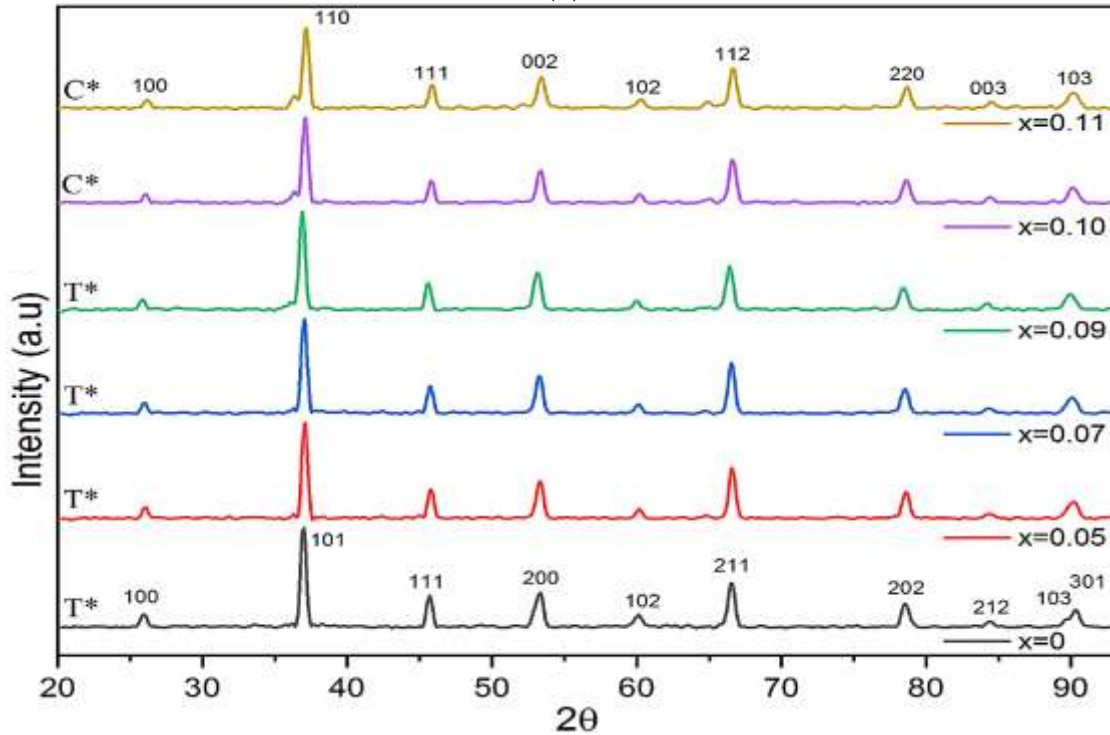
حضرت النسب المدروسة من المحلول الصلب BTS_x بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO₂ (Sisco Research Laboratories, 99.97%)، وكربونات الباريوم BaCO₃ (Prolabo, 99%)، وثاني أكسيد القصدير SnO₂ (Prolabo, 99%) من خلال وزن النسب المطلوبة من كل مادة بالاعتماد على أوزانها الجزيئية باستخدام ميزان عالي الدقة (0.0001g). من أساسيات هذه الطريقة في التحضير الإعداد الميكانيكي للنسب بعد عملية الوزن وذلك من خلال عملية طحن وخط باستخدام طاحونة الكرات المعدنية عالية الطاقة لمدة 14h بعد غمر العينات بالكحول النقي، بسرعة دوران 150rpm. في المرحلة التالية تم التخلص من الكحول بتجفيف العينات في فرن درجة حرارته 100°C لمدة 3h. يحدث التفاعل بين المواد الأولية وتتشكل النسب المحضرة عند تكليس المواد الناتجة عن الإعداد الميكانيكي وذلك عند درجة الحرارة 1150°C لمدة 2h بمعدل ارتفاع وانخفاض 5°C/min باستخدام المرمدة الكهربائية (Lenton, AWF 12/12). يحدث التكليس عند التفاعل بين المواد الأولية عند درجة حرارة مرتفعة دون نقطة الانصهار منطلقاً غاز CO₂ وفق المعادلة التالية:



أجريت عملية الإعداد الميكانيكي للمساحيق الناتجة عن عملية التكليس كما سبق من خلال الخط والطحن لمدة 8h، ومن ثم جففت عند الدرجة 100°C لمدة 3h.

تحاليل حيود الأشعة السينية للعينات: XRD Analysis of Samples

درست الخصائص البنيوية للمحاليل الصلبة BTS_x المحضرة باستخدام الجهاز PHILIPS PW 1840، ضمن مجال الزوايا 2θ الممتد من 20° وحتى 100°. يبين الشكل (4) مخططات حيود الأشعة السينية للمساحيق BTS_x.



الشكل (4): أنماط حيود الأشعة السينية عن المحلول الصلب BTS_x ويظهر تشكل النظام البلوري الرباعي T*، والنظام المكعبي C*.

تم التحقق من أن الطور المتشكل لمادة تيتانات الباريوم النقية عند النسبة $x=0$ ، اعتماداً على قاعدة البيانات PDF2. حيث تطابق طور تيتانات الباريوم المتشكل مع الطور المرجعي ذو الرقم المتسلسل 1880-83، كما تتفق هذه النتيجة مع البطاقة القياسية: (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) ذات الرقم التسلسلي JCPDS-50626. وهو ما يتفق مع دراسات سابقة استخدمت نفس طريقة التحضير عند درجة حرارة تكليس 1200°C [27-30]. تتشكل بنية تيتانات الباريوم المشابهة بالقصدير من أجل باقي النسب حيث تبين المخططات النقاوة العالية للبنية المتشكلة، واكتمال عملية التفاعل بين المواد الأولية عند زمن، ودرجة حرارة التكليس، الذي يؤكد على أهمية الإعداد الميكانيكي للعينات قبل عملية التكليس باستخدام طاحونة الكرات المعدنية عالية الطاقة، حيث ساهمت في تجانس طور المواد المتشكلة، وخفضت من زمن، ودرجة حرارة التكليس مقارنة مع دراسات سابقة [29]. أظهرت بيانات XRD انتقال البنية البلورية بتأثير الإشابة بالقصدير من النظام البلوري الرباعي إلى النظام البلوري المكعبي ابتداءً من النسبة $x=0.1$ وحتى النسب الأعلى، فتنقل المادة من الحالة الفيروكهربائية إلى الباراكهربائية. حيث أظهرت دراسة سابقة [31] على أن الإشابة بالقصدير تؤدي إلى ازاحة نقطة كوري لتيتانات الباريوم نحو درجات حرارة منخفضة. وبالتالي سنحصل على النظام المكعبي عند درجة حرارة الغرفة كما يبين الجدول (1)

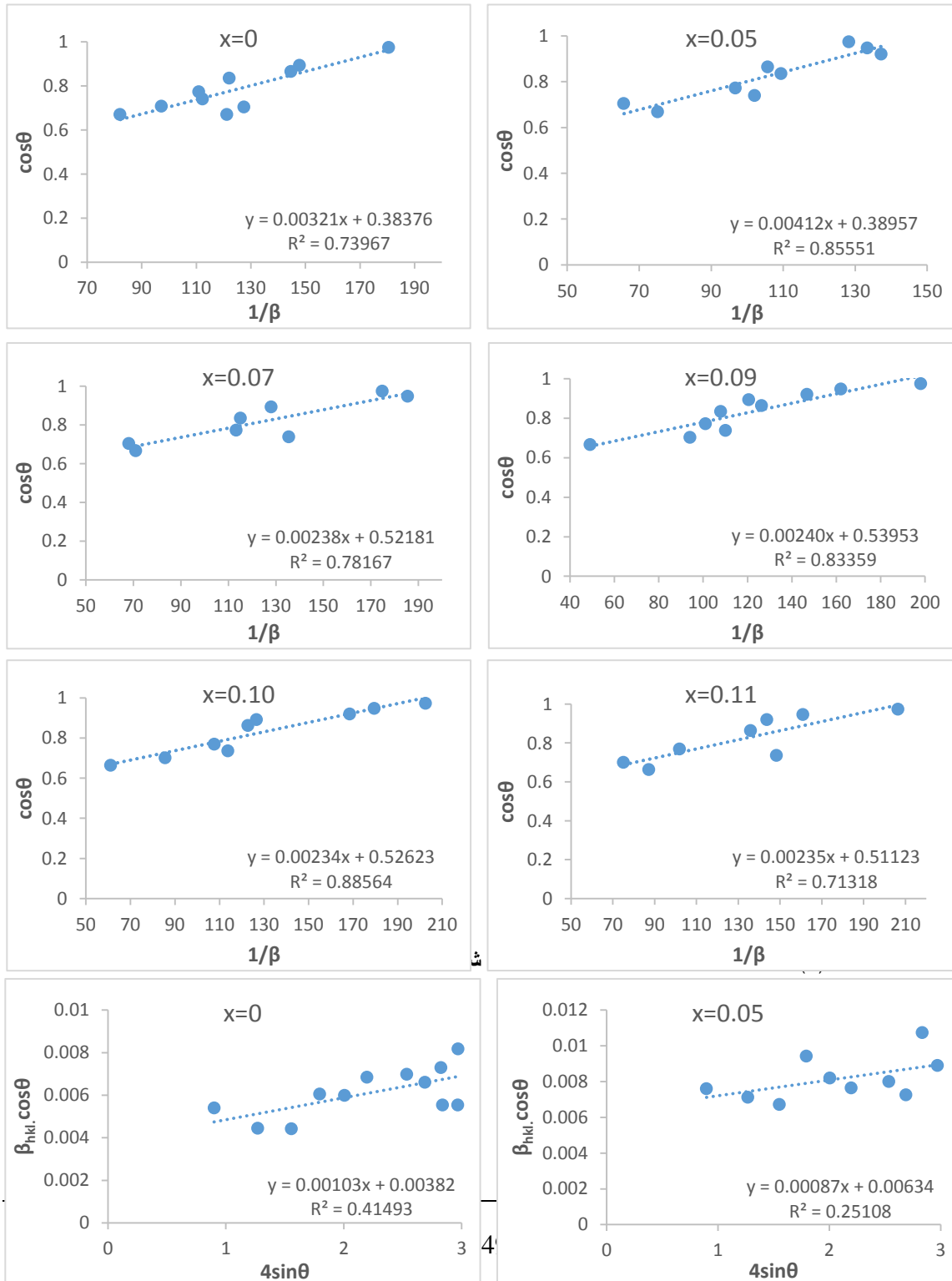
الجدول (1): تأثير نسب القصدير على النظام البلوري، وبارامترات وحدة الخلية لتيتانات الباريوم النقية.

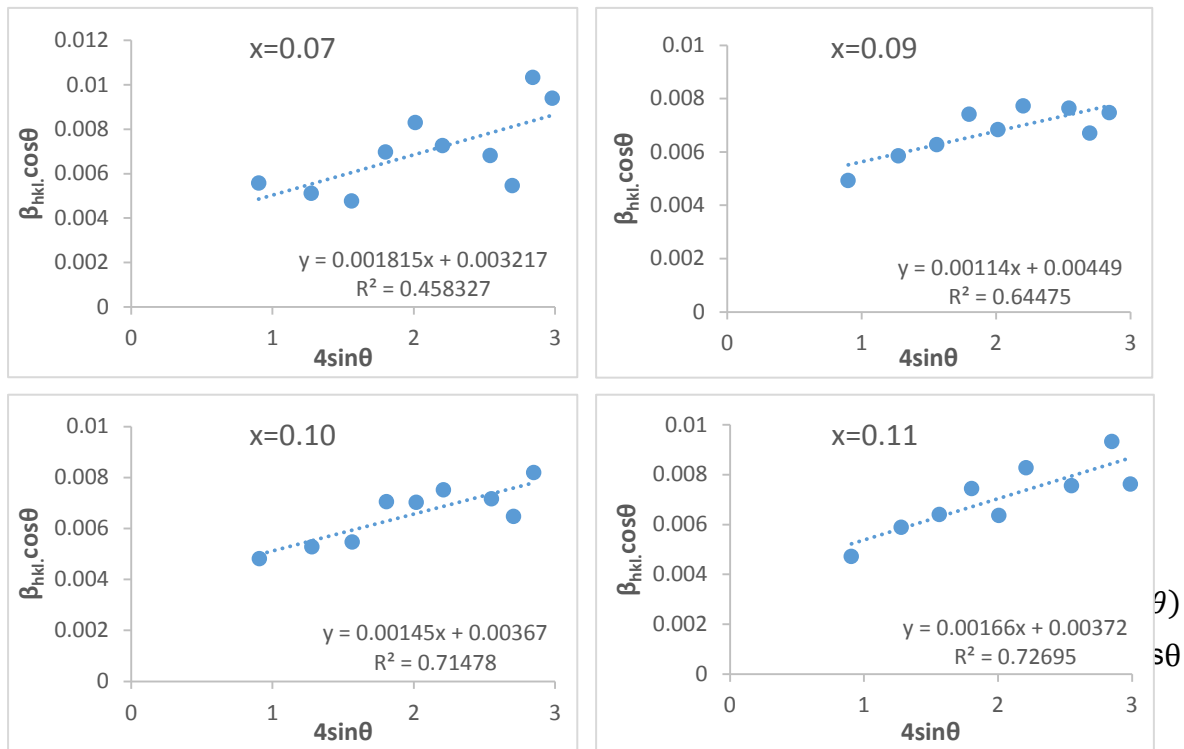
x	a=b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Crystal System	Space group
0	3.9923	4.0151	63.9945	Tetragonal	P4mm
0.05	4.0001	4.0174	64.2816	Tetragonal	P4mm
0.07	4.0075	4.020	64.561	Tetragonal	P4mm
0.09	4.0002	4.0142	64.2336	Tetragonal	P4mm
0.10	4.0012	4.0012	64.0576	Cubic	Pm-3m
0.11	4.0082	4.0082	64.3944	Cubic	Pm-3m

حساب حجم التبلور : Calculation of the Crystalline Size

تعتمد الخصائص الفيروكهربائية الفريدة للمواد متعددة التبلور بشكل رئيسي على الخصائص البنيوية للمادة التي تؤثر على تشكل عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية وحجم الاستقطاب في المادة، كما تؤثر على حجم الدومينات الفيروكهربائية وحركة جدران هذه الدومينات [32]. أجريت عملية حساب متوسط الحجم الحبيبي لكافة العينات السيراميكية المحضرة بالاعتماد على طريقة شيرر (Scherrer) برسم المخططات البيانية لتغيرات $\cos\theta$ بتابعة $1/\beta$ كما هو مبين في الشكل (5)، وطريقة وليامسون هول (Williamson - Hall) من خلال رسم تحولات $\beta \cdot \cos\theta$ بتابعة $4 \cdot \sin\theta$ كما يبين الشكل (6)، وطريقة مخطط الانفعال والحجم (Size-Strain plot) من خلال رسم تغيرات $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعة $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ المبين في الشكل (7). تم جدولة النتائج التجريبية التي تم الحصول بالطرق الثلاثة هذه في الجدول (2). حيث أظهرت تقارباً كبيراً بين النتائج التي تم الحصول عليها بطرقتي وليامسون هول ومخططات الحجم والانفعال، وبيّنت هذه النتائج أن قيم حجم التبلور المقاسة باستخدام هذه الطرق أقل من القيم التي تم الحصول عليها بطريقة شيرر ويعود السبب إلى أن طريقة القياس التي اتبعها وليامسون- هول والمتبعة في مخطط الحجم والانفعال تُفصل تأثير كل من حجم حبيبات التبلور، والانفعالات الشبكية في البنية البلورية

على عرض منتصف قمم حيود الأشعة السينية. أما طريقة شيرر فهي تنسب عرض القمة عند المنتصف إلى حجم حبيبات التبلور فقط، وبالتالي فإن طرق القياس المتبعة من قبل وليامسون هول، ومخطط الحجم والانفعال أكثر دقة في تحديد حجم حبيبات التبلور على اعتبار أن القمة المتشكلة ناتجة عن حجم الحبيبات البلورية، والانفعالات في الشبكة البلورية المؤلفة للحبيبة. وتُعطي طريقة مخطط الحجم والانفعال تقييماً أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال قياس متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزناً أقل للبيانات الناتجة عن قمم الحيود المقابلة لزاويا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً.

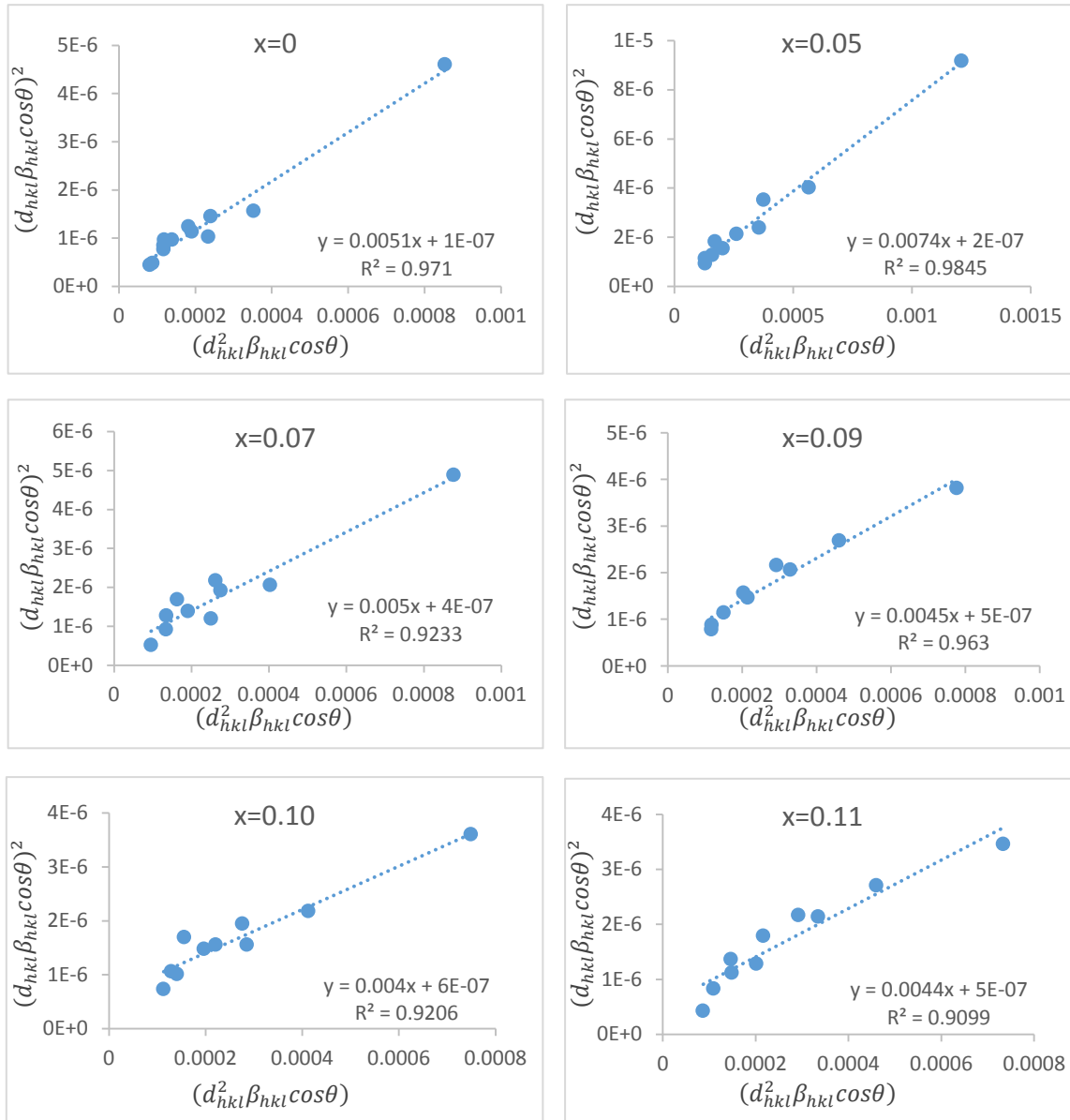




الشكل (6): مخططات وليامسون هول للنسب المحضرة من المحلول الصلب BTS_x .

الانفعال: Strain

يعتبر الانفعال الميكروي مقياساً لدرجة التشوه في ترتيب البنية الذرية بسبب اجهادات ضمن الشبكة البلورية للمادة. تكون هذه التشوهات على شكل تغير في ثوابت الشبكية، بسبب الانخلاعات والشواغر الموجودة في البنية البلورية وخرق انتظام الترتيب الذري فيها. 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 الانعراج $n \cdot \lambda = 2(\delta d \mp d) \cdot \sin(\theta \mp \delta\theta)$. إنَّ التقلبات في قيمة δd تؤدي إلى تعرض القمم. وتكون هذه التقلبات ضمن الحبيبة البلورية الواحدة أو بين الحبيبات حيث يختلف الإجهاد المطبق على البنية البلورية من حبيبة لأخرى فهو يتعلق بحجم الحبيبة، والاتجاه البلوري السائد، وسطح التماس مع الحبيبات الأخرى. استخدم في تحديد قيمة الانفعال الميكروي مخططات وليامسون هول، ومخططات الحجم والانفعال، ونظمت النتائج في الجدول (1). تبين نتائج مخططات الحجم والانفعال أن النسب الضئيلة من القصدير ($x=0.05, 0.07$) تؤدي إلى تزايد الاجهادات في الشبكة البلورية بسبب إحلال أيون القصدير ($Sn^{4+}(r_i=0.83\text{Å})$) مكان أيون التيتانيوم ($Ti^{4+}(r_i=0.745\text{Å})$) في الشبكة البلورية، الذي يسبب تشوهات في البنية البلورية ناتجة عن تغير القيمة الوسطية للبعد بين الذرات في الشبكة البلورية لأن نصف القطر الأيوني للقصدير أكبر منه للتيتانيوم. ومن أجل النسب الأعلى ($x=0.09, 0.10, 0.11$) تبين ثبات قيمة الانفعالات في البنية البلورية بسبب تحولها إلى النظام البلوري المكعبي الأكثر استقراراً. يبين الشكل (2) تأثير الانفعال المنتظم وغير المنتظم على إزاحة وشكل قمم مخططات XRD.

الشكل (7): مخططات الحجم والانفعال للنسب المدروسة من المحلول الصلب BTS_x .

الجدول (2): قياسات الحجم الحبيبي والانفعال في البنية البلورية للمحلول الصلب BTS_x .

x	Scherrer method		Williamson-Hall method			The Size-Strain plot method		
	D(nm)	$\delta(l/m^2) \times 10^{14}$	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	74.082	1.822	44.023	5.16	2.575	32.974	9.197	6.325
0.05	43.186	5.362	26.525	14.213	2.175	22.725	19.364	8.944
0.07	83.168	1.446	52.226	3.666	4.55	33.633	8.84	12.649
0.09	70.128	2.033	37.454	7.129	2.85	37.454	7.129	14.142
0.10	73.307	1.0861	45.822	4.763	3.625	42.042	5.658	15.492
0.11	79.287	1.591	45.206	4.893	4.15	38.219	6.846	14.142

الاستنتاجات والتوصيات:

تتأثر الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد السيراميكية بحجم الحبيبة البلورية بشكل رئيسي كونها تحدد حجم الدومينات الفيزيوكيميائية، وكمية الاستقطاب في المادة، وتأثيرها على حركة جدران الدومينات. تم تحديد حجم الحبيبات البلورية من خلال تأثيرها على عرض القمة في مخططات XRD التي تتناسب عكساً مع حجم الحبيبة، واستخدمنا عدة طرق للقياس وتم التوصل إلى النتائج التالية:

- تشكل طور تيتانات الباريوم النقي والمشاب بالقصدير المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من خلال الإعداد الميكانيكي لمواد أولية عالية النقاوة موزونة بدقة ومعالجتها حرارياً عند درجة حرارة تكليس 1200°C .
- انحلال ذرات القصدير في البنية البلورية لتيتانات الباريوم، واحتلت مكان أيونات Ti^{4+} ونتج عنها تغير شدة القمم ومواقعها، وتغير بارامترات وحدة الخلية، والانتقال إلى النظام البلوري المكعبي عند النسب الموافقة لـ $x \geq 0.10$.
- تبين معادلة شيرر تزايد حجم الحبيبات البلورية بتزايد نسب القصدير بشكل عام، وأن متوسط حجم الحبيبة البلورية وفقاً لهذه المعادلة أعلى من القيم التي تم الحصول عليها بالطرق الأخرى لأن طريقة شيرر لا تُفصل تأثير الحجم الحبيبي والانفعال على تعرض القمم في مخطط الحيود.
- تقارب نتائج كل من طريقة وليامسون هول وطريقة مخططات الحجم والانفعال في متوسط حجم حبيبات التبلور. حيث أكدت هذه البيانات على الأبعاد النانوية للحبيبات البلورية وتزايد حجم الحبيبات بتزايد نسب القصدير.
- تبين نتائج مخططات الحجم والانفعال أن النسب الضئيلة ($x=0.05, 0.07$) تؤدي إلى تزايد الاجهادات في الشبكة البلورية بسبب إحلال أيون القصدير (Sn^{4+} , $r_i=0.83\text{\AA}$) مكان أيون التيتانيوم (Ti^{4+} , $r_i=0.745\text{\AA}$) في الشبكة البلورية، وامتلاك المحاليل الصلبة ذات النسب العالية من القصدير قيمةً متقاربةً للانفعالات بسبب انتقال البنية من النظام البلوري الرباعي إلى النظام البلوري المكعبي الأكثر استقراراً.
- تُفصل كل من طريقة وليامسون هول وطريقة مخططات الحجم والانفعال تأثير كل من حجم الحبيبات والانفعالات على العرض التكاملي لقمم الحيود. وتعطي طريقة مخطط الحجم والانفعال تقيماً أفضل لبارامترات الحجم

والانفعال من خلال قياس متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي تأثيراً أقل للبيانات الناتجة عن قمم الحيود المقابلة لزوايا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً.

References:

1. Borowski M, Ebrary I. *Perovskites: Structure, Properties, and Uses*. Nova Science Publishers; 2010.
2. Rajendran S, Qin J, Gracia F, Lichtfouse E. *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*. Springer; 2021.
3. Rajendran, S., Qin, J., Gracia, F., & Lichtfouse, E. *Metal and metal oxides for energy and electronics*. Springer.2021
4. Viehland D, Abhijit Pramanick, Deepam Maurya. *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*. Woodhead Publishing; 2020.
5. Stefan Johann Rupitsch. *Piezoelectric Sensors and Actuators: Fundamentals and Applications*. Berlin, Germany Springer; 2019.
6. Suresh B, Sumedha M, Naveet K. *Piezoelectric Materials : Applications in SHM, Energy Harvesting and Bio-Mechanics*. Wiley, London; 2017.
7. Ashim Bain. *Ferroelectrics: Principles and Applications*. Wiley-Vch; 2017.
8. Husein Irzaman. *Ferroelectrics and Their Applications*. Intechopen; 2018.
9. Strukov BA, Levanjuk AP. *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*. Springer; 1998.
10. Rabe KM, Ahn CH, Jean-Marc Triscone. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Springer; 2007.
11. Smith MB, Page K, Siegrist T, et al. *Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO3*. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(22):6955-6963.
12. Venkatachalam, V., *Microwave Assisted Processing of Nanocrystalline Barium Titanate Based Capacitor Devices*. Ph.D Thesis, Loughborough University, 2011.
13. Yoshio Waseda. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer; 2014.
14. C Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press; 2015.
15. Mittemeijer EJ, Udo Welzel. *Modern Diffraction Methods*. Wiley-Vch; 2013.
16. Kawata H, Suzuki S, Takagi M. *X-Ray Topographic Study on Lattice Strain at 180° Domain Wall in Ferroelectric BaTiO3*. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981;50(10):3398-3406. doi:10.1143/jpsj.50.3398
17. Nath D, Singh F, Das R. *X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study*. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;239:122021.
18. Bish DL, Jeffrey Edward Post, America. *Modern Powder Diffraction*. The Mineralogical Society Of America; 2006.
19. Zolotoyabko E. *Basic Concepts of X-Ray Diffraction*. Wiley-Vch; 2014.
20. C Suryanarayana, M Grant Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Plenum Press; 1998.
21. Prabhu YT, Rao KV, , Kumari BS. *X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation*. *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2014;04(01):21-28.

22. Irfan H, Mohamed Racik K, Anand S. *X-ray peak profile analysis of CoAl₂O₄ nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods*. *Modern Electronic Materials*. 2018;4(1):31-40. doi:10.3897/j.moem.4.1.33272
23. Erdoğan E. *X-ray line-broadening study on sputtered InGaN semiconductor with evaluation of Williamson–Hall and size–strain plot methods*. *Indian Journal of Physics*. 2019;93(10):1313-1318.
24. Kushwaha P. *Microstructural evaluation of iron oxide nanoparticles at different calcination temperature by Scherrer, Williamson-Hall, Size-Strain Plot and Halder-Wagner methods*. *Phase Transitions*. 2021;94(10):731-753.
25. Pillai SO. *Solid State Physics*. New Academic Science, An Imprint Of New Age International (Uk) Ltd; 2018.
26. Nabarro FRN, Duesbery MS. *Dislocations in Solids*. Elsevier; 2002.
27. Mohapatra, A., *Synthesis and Characterization of Polymer Composite Ferroelectric Materials*. MS Thesis, NIT, Rourkela, India, 2011.
28. PANIGRAHI, R. M., *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
29. JU, L., *Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺-Doped BaTiO₃ Nanocrystals*. Ph.D Thesis, Waterloo University, Canada, 2009.
30. SAHOO, K. G., *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2015.
31. Lijuan, Z., Lihai, W., & Bangjiao, Y. *Dielectric properties and structural defects in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics*. *Journal of Physics: Conference Series*, 443, 012014, 2013.
32. Guyonnet J. *Ferroelectric Domain Walls: Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force ... Microscopy*; 2016.