

Synthesis of the Compound $\text{Sr}_2\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_4$ by co-precipitation Method and Investigate some of its Physical Properties

Dr. Mohamad Hisham Abazli*
Entesar Ahmad Alhosen**

(Received 12 / 1 / 2023. Accepted 19 / 2 / 2023)

□ ABSTRACT □

The perovskites and their derivatives like Ruddlesden-Popper series of the general formula $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, have a lot of important properties such as electrical, magnetic, and optical properties, alongside its cationic accommodation flexibility in both A and B sites, therefore substituting capability which leads to physical properties modifications, hence, developing novel properties, in the light of the above mentioned, in this research we have synthesized the compound Sr_2PbO_4 which crystallizes in Orthorhombic structure via coprecipitation route for the first time, and the compound $\text{Sr}_2\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_4$ by partial substitution of lead with bismuth in $x=0.25$ ratio. By studying the XRD Patterns it was concluded that the compounds crystallize in Orthorhombic structure (space group Pbam) after the substitution was made, a minor reduction in a and c cell parameters were noticed, and by that observation we concluded that the majority of bismuth is in the 5+ oxidation state, the electrical properties were studied using LCR meter by altering the current between the two plates in the range $-0.5\text{V} - +0.5\text{V}$ by measuring the current at 1kHz frequency, and by the structure study conclusion of 5+ oxidation state of bismuth therefore the excess electrons will participate in the conduction band.

Keywords: Perovskite Oxides ◊ Electrical Properties ◊ Co-Precipitation ◊ Orthorhombic Lattice Parameters ◊ conduction Band

* Professor- Faculty of Science- Tishreen University-Lattakia-Syria. hishamabazli@gmail.com

** Master- Faculty of Science-Tishreen University-Lattakia-Syria. Entesar.alhussain@gmail.com

اصطناع المركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$ بطريقة الترسيب المشترك ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية

د. محمد هشام أبزلي*

انتصار احمد الحسين**

تاريخ الإيداع 12 / 1 / 2023. قُبِلَ للنشر في 19 / 2 / 2023

□ ملخص □

تتميز عائلة أكاسيد البيروفسكيت ومشتقاتها مثل سلسلة رلدسدين-بوبر (Ruddlesden-Popper) التي تأخذ الصيغة العامة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ، بالعديد من الخصائص الهامة كالخواص الكهربائية، والمغناطيسية والبصرية، إضافة إلى المرونة التي تكسبها القدرة على استيعاب أي كاتيون في المواقع A و B وبالتالي إمكانية القيام بالاستبدال في هذه المواقع الأمر الذي يؤدي لإمكانية التعديل على خواصها الفيزيائية ومنه تطوير مواد بخواص جديدة. نظراً لذلك قمنا في هذا البحث باصطناع المركب Sr_2PbO_4 والذي يتبلور وفق البنية المعينية (Orthorhombic) لأول مرة بطريقة الترسيب المشترك والمركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$ بإجراء الاستبدال الجزئي للخصائص بعنصر البزموت بنسبة $x=0.25$. تبين من دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية XRD أنها تتبلور وفق البنية المعينية (مجموعة الفراغ: Pbam) بعد إجراء الاستبدال مع انخفاض طفيف في الأبعاد البلورية a، c ونستدل من هذا الانخفاض أن غالبية عنصر البزموت دخل بدرجة أكسدة +5. تمت دراسة بعض الخواص الكهربائية بجهاز LCR meter بتغيير فرق الكمون بين اللبوسين بين -0.5V و +0.5V وقياس التيار المار في العينة عند التردد 1 KHz. لوحظ تغير في الناقلية الكهربائية، حيث تبين من الدراسة البنوية أن غالبية عنصر البزموت بدرجة الأكسدة +5 وبالتالي هذا سيؤدي لمشاركة الإلكترونات الفائضة بعصابة الناقلية.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد البيروفسكيت، الخصائص الكهربائية، الترسيب المشترك، البنية المعينية، الأبعاد البلورية، عصابة الناقلية.

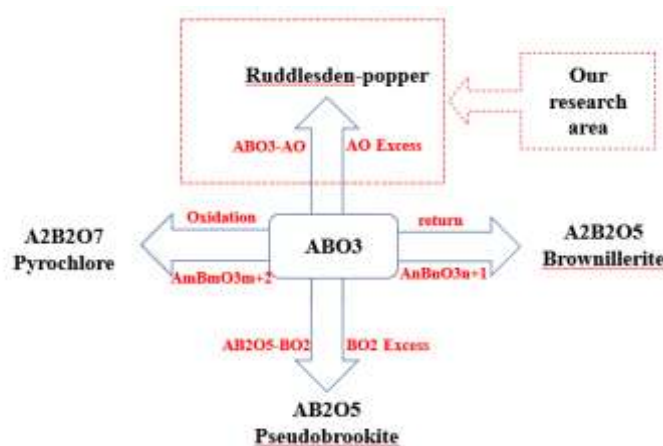
*أستاذ-قسم الكيمياء- كلية العلوم -جامعة تشرين-اللاذقية-سورية. hishamabazli@gmail.com

** ماجستير -قسم الكيمياء- كلية العلوم-جامعة تشرين -اللاذقية-سورية. Intisar.alhussain@gmail.com

مقدمة:

ظهرت في القرن الماضي دراسات كثيرة تتناول الأكاسيد المشتركة التي تُمثل جزءاً صغيراً لكنه مهماً ومنتوعاً من عائلة المركبات غير العضوية بأكملها. تتمتع هذه المركبات بخصائص فيزيائية ذات أهمية كبيرة في كافة المجالات الصناعية والتكنولوجية، كما تُظهر خصائص جديدة أكثر فعالية من الأكاسيد المكونة لها مما يجعل هذا النوع من الدراسات حقلاً خصباً لتطوير مواد جديدة بخواص مُحسنة. تعد عائلة أكاسيد البيروفسكيت ومشتقاتها أهم تلك الأكاسيد، لما لها من خصائص هامة من الناحيتين النظرية والتطبيقية كالخواص المغناطيسية، الناقلية الكهربائية، الناقلية الحرارية، والخواص الحفزية [1].

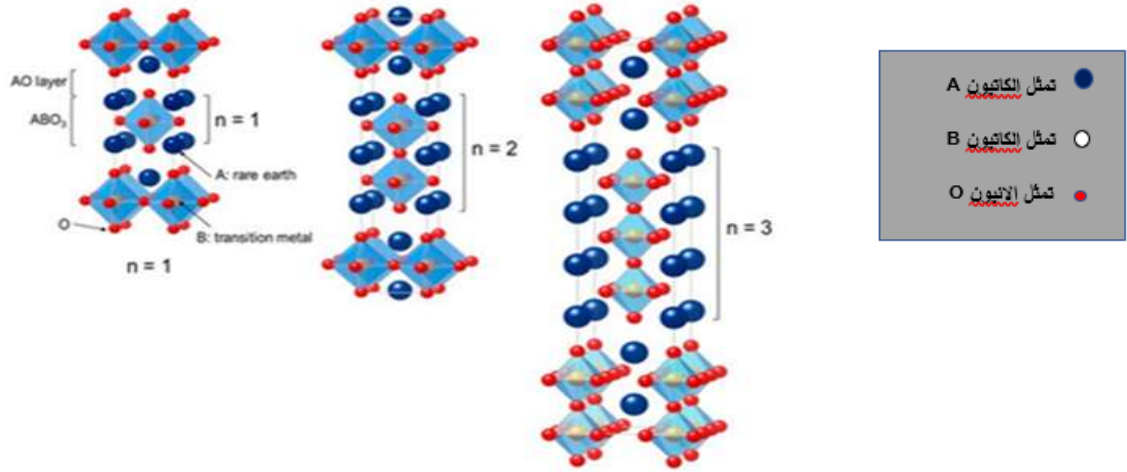
ينتج عن مرونة البنية البيروفسكيتية بالإضافة إلى عدم التناسب بالنسبة للمحتوى الأكسجيني العديد من الأطوار كما هو موضح بالشكل (1)، فعند إضافة BO_2 إلى البنية البيروفسكيتية ABO_3 ينتج الطور AB_2O_5 ومثال عليه Pseudobrookite ، بالإضافة للأطوار التي يمكن أن تنتج من تغير المحتوى الأكسجيني مثال $A_2B_2O_7$ (Pyrochlore) $A_2B_2O_7$ (Brownmillerite) أما عند إضافة AO إلى البنية البيروفسكيتية ABO_3 تتحول إلى الطور A_2BO_4 سلسلة رلدسدين-يوبير (Ruddlesden-Popper) [2,3] وهو ما يخص موضوع بحثنا.



الشكل (1): يوضح المشتقات البيروفسكيتية

سلسلة رلدسدين-يوبير Ruddlesden-Popper Series :

تظهر أكاسيد هذه السلسلة خصائص فيزيائية مهمة كالخواص المغناطيسية، والكهربائية والبصرية. تأخذ مركبات هذه السلسلة المتجانسة الصيغة العامة $A_{(n+1)}B_nO_{(3n+1)}$ والتي يمكن كتابتها بالشكل $(AO.ABO_3)_n$. تملك المركبات التي تنتمي لهذه السلسلة بنية طبقية كما هو موضح في الشكل (2) ، والذي يمثل تصور لخلية الوحدة للبنية البيروفسكيتية للأفراد المنتمية لهذه السلسلة، حيث يلاحظ من الشكل البنية البيروفسكيتية المتعاقبة والتي يفصل بينها طبقة لها بنية NaCl على طول المحور C [4] n : عدد الطبقات البيروفسكيتية ويمكن أن تأخذ القيم $\infty n = 1, 2, 3 \dots$



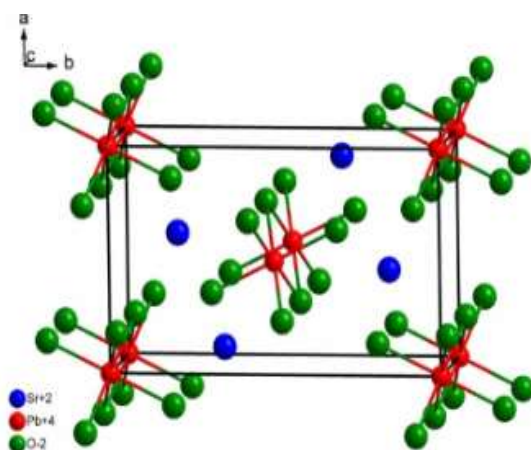
الشكل (2): يوضح بنية ريدلسدين وبوبير من أجل $n = 1, 2, 3$ [5]

يمثل الكاتيون A أحد العناصر القلوية الترابية والتي تتوضع على الحد الفاصل بين الطبقات وتأخذ العدد التساندي 9 ، بينما الكاتيون B أحد العناصر الأنتقالية أو ما بعد الأنتقالية التي تتوضع في مراكز ثمانية الوجوه المكونة من ست أنيونات أكسجين BO_6 . تتصل ثمانية الوجوه مع بعضها عن طريق القمم إلى اللانهاية، وتأخذ العدد التساندي 6 ويكون تساند أنيون الأكسجين مساوياً للعدد 8 [6] .

تخضع عملية استبدال أيونات البيروفسكيت إلى معايير تم تحديدها من خلال قاعدة غولد-شميد Goldschmid أو ما تعرف بمعامل التسامح أو التحمل (tolerance factor) ، وهو يعد مقياس الانحراف عن البنية المكعبية المثالية للبيروفسكيت [7] ، وهذا يعتمد على نصف قطر الكاتيونين A و B في الخلية كما هو موضح في العلاقة (1). يمكن اعتباره كمؤشر لمعرفة نوع الخلية، حيث بالاعتماد على قيمته يمكننا التمييز بين عدة بنى بلورية [8]، إذ تتوافق البنية المكعبية المثالية مع القيمة $t=1$ أما إذا كان عامل التسامح موجود ضمن المجال $0.75 < t < 0.96$ تكون البنية معينة قائمة Orthorhombic [3,6]، حيث يكون الكاتيون A أصغر من القيمة المثالية ونتيجة لذلك سوف تميل ثمانية الوجوه لأجل ملء الفراغ [9].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

وبناءً على ذلك تظهر غالبية الأكاسيد بنية مشوهة عن البنية البيروفسكيتية وذلك لاستيعاب كاتيونات الموقع A و B [10] كما هو الحال في الأكسيد Sr_2PbO_4 والذي يملك بنية مشوهة عن البنية البيروفسكيتية إذ يمكن القيام بالأشابة بمواقع الكاتيونات A و B والتي تمثل السترونسيوم والرصاص في حالة بحثنا حيث قام الباحثان (Keester and White) عام 1970 بإيجاد هذا الأكسيد في الجملة $SrO-PbO-O$ والذي يمتلك بنية معينة Orthorhombic مشوهة عن البنية البيروفسكيتية وينتمي للمجموعة الفراغية pbam [11] ويبين الشكل (3) خلية الوحدة لهذا الأكسيد كما أظهرت نتائج DTA انصهاراً عند الدرجة $1075^\circ C$ ، وبالتالي يكون Sr_2PbO_4 مستقراً حتى درجة حرارة الانصهار دون حدوث أي تحول طوري [12] ويمتلك بارامترات للخلية: $a=6.162\text{Å}$ ، $b=10.079$ ، $c=3.505\text{Å}$ ،



الشكل (3): يوضح الشكل خلية الوحدة للأكسيد Sr_2PbO_4 [12]

قام الباحث (Dan Zhao) في عام 2015 في الصين لأول مرة بدراسة استخدام Sr_2PbO_4 في الخلايا الكهروضوئية وأشار إلى أن هذه المادة نصف ناقلة من نوع p وأنها مادة واعدة للمعالجة الكهروضوئية للماء لإنتاج الهيدروجين [13].

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

شغلت الأكاسيد العلماء منذ منتصف القرن الماضي، وتركز اهتمام معظم الدراسات العلمية حول اصطناع هذه الأكاسيد، والتأكد من بنيتها البلورية وبعض خصائصها الأخرى، ومع تقدم الصناعات الكيميائية وتطبيقاتها الكثيرة، أصبحت الأكاسيد وخاصة ذات البنى البيروفسكيتية منها مهمة في علم الكيمياء والفيزياء، حيث أحدثت تطوراً كبيراً في عالم الصناعات. تتميز عائلة أكاسيد البيروفسكيت ومشتقاتها بتنوع كبير في الخصائص المهمة، وتشمل مجال واسع من المواد مثل أنصاف النواقل، العوازل، المواد فائقة الناقلية عند درجات الحرارة المرتفعة وذات الخواص الفيروكهربائية و المغناطيسية الهامة [14,15] لذلك هي موضوع بحثنا.

أهداف البحث:

- 1- اصطناع المركب Sr_2PbO_4 بطريقة الترسيب المشترك.
- 2- اصطناع المركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$ بالاستبدال الجزئي للخصائص بالبيزموث بطريقة الترسيب المشترك.
- 3- دراسة المركبات المحضرة بطريقة XRPD .
- 4- دراسة بعض الخصائص الكهربائية للمركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$.

طرائق البحث ومواده:

المواد والتجهيزات وطرائق الدراسة :

الأجهزة والأدوات المستخدمة :

- 1- ميزان وزني حساس SARTORIUS، (Max 220g) مجال حساسيته $(10^{-4}g)$.
- 2- سخانة رقمية (MS-H280-Pro)DIAB .
- 3- فرن ترميد يصل مجاله إلى $1100^{\circ}C$ (Carbolit ،ENGLAND،SHEFFIEJD،BAMFORD)
- 4- مكبس هيدروليكي يدوي (CARVER 11 Tons) في مخبر الدراسات العليا الكيمياء اللاعضوية 2 -قسم الكيمياء- كلية العلوم-جامعة تشرين .
- 5- جهاز انعراج الأشعة السينية (Transmission STOEP STADI P) XRD في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.
- 6- جهاز LCR meter في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

المواد المستخدمة:

كربونات السترونسيوم -نترات الرصاص-نترات البزموت- ماء مقطر - حمض الآزوت.

طريقة العمل :

اصطناع Sr_2PbO_4 و $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$ بطريقة الترسيب المشترك:

- 1- حُضِرَت محاليل متجانسة للمواد الأولية $SrCO_3$ ، $Pb(NO_3)_2$ ، $Bi(NO_3)_3$ بنسب استكيومترية متناسبة، حيث أُذِيبَت كربونات السترونسيوم ونترات البزموت في حمض الآزوت ونترات الرصاص في الماء المقطر للحصول على محاليل متجانسة .
- 2- مُزِجَت المحاليل مع بعضها البعض ثُمَّ سُخِنَت عند الدرجة $180^{\circ}C$ مع التحريك حتى تمام التجفيف.
- 3- طُحِن الناتج في هاون من العقيق، ومن ثُمَّ سُخِنَ في فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1) على عدّة دورات.

الجدول (1) :البرنامج الحراري لاصطناع المركبين Sr_2PbO_4 ، $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$

درجة الحرارة $^{\circ}C$	الزمن الكامل
105	6 ساعة*
600	2 ساعة**
700	96 ساعة***

*لتجفيف المذيب

**لتفكك النترات والحصول على الأكاسيد الموافقة

***تتخلل كل دورة تسخين عملية طحن وكبس كل 24 ساعة

تجهيز العينات للقياسات الكهربية:

- 1- طحن الناتج بشكل جيد جداً، ثم تم ضغطه للحصول على أقراص
- 2- تم قياس القطر والسماكة للأقراص بواسطة بياكوليس يدوي
- 3- إجراء عملية تلييد للأقراص لمدة ثلاث ساعات على الدرجة $700^{\circ}C$

البرمجيات المستخدمة:

- 1- X Pert highsore plus
- 2- Origin pro 2018

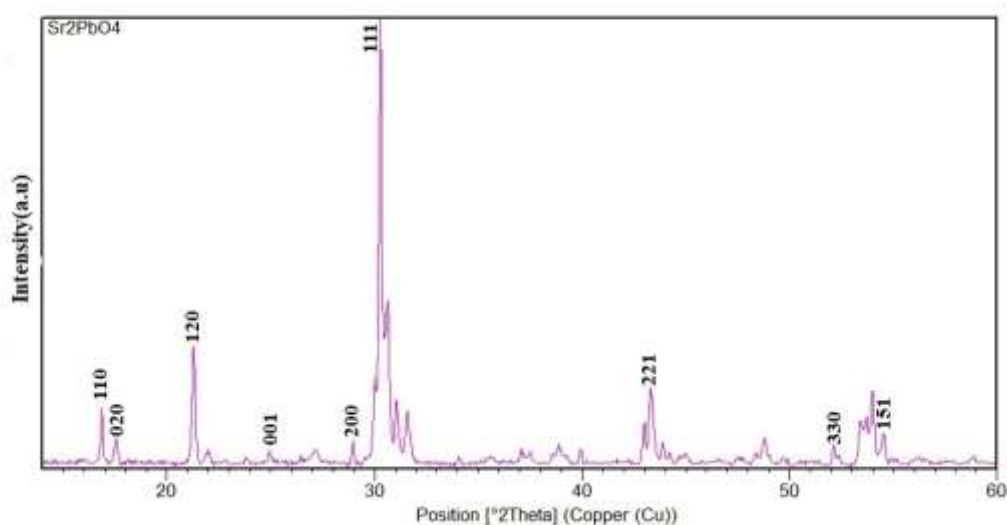
النتائج والمناقشة:

الخصائص البنيوية :Structural properties

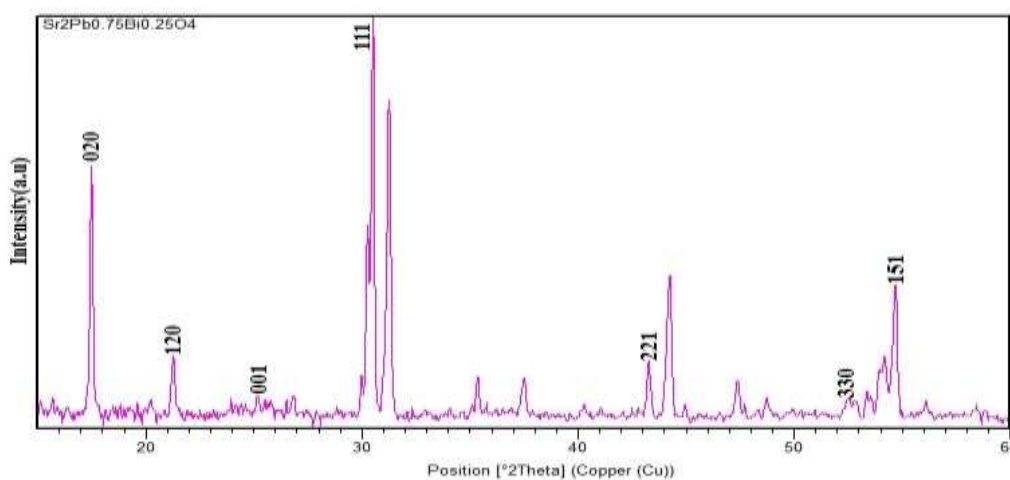
أظهرت نتائج دراسة مخططات حيود الأشعة السينية (الشكلين 3 و4) لكل مركب بلا اعتماد على برنامج X' Pert highscore plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (موقع القمة 2θ ، قرائن ميلر hkl لكل قمة، البعد البلوري d، و الحجم الحبيبي D والذي تم حسابه بواسطة البرنامج بالاعتماد على علاقة ديبيي شرر (2)) كما هو مبين في الجدولين (2,3)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

حيث D: حجم التبلور (nm)، λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $\lambda(K\alpha_1(Cu)) = 1.540 \text{ \AA}$ ، K: ثابت الشكل، β : العرض الموافق لمنتصف القمة العظمى مقدر بالراديان ، θ : زاوية الانعراج مقدر بالدرجات.



الشكل (3) : طيف XRD للمركب Sr_2PbO_4



الشكل (4) : طيف XRD للمركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$

الجدول (2): مواقع القمم ، قرائن ميلر ، البعد البلوري، ومعدل الحجم الحبيبي للمركب Sr_2PbO_4

2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int .[%]	Average D(nm)
16.86	1 1 0	5.25	12.47	50.555
17.54	0 2 0	5.05	6.02	
21.96	1 2 0	4.04	2.83	
24.98	0 0 1	3.56	2.46	
28.96	2 0 0	3.08	6.11	
30.28	1 1 1	2.94	100	
43.33	2 2 1	2.08	17.82	
52.15	3 3 0	1.75	4.43	
54.52	1 5 1	1.68	7.49	

الجدول (3): مواقع القمم ، قرائن ميلر ، البعد البلوري، والحجم الحبيبي للمركب $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$

2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int. [%]	Average D(nm)
17.50	0 2 0	5.06	62.68	50.885
21.29	1 2 0	4.16	12.66	
25.17	0 0 1	3.53	3.17	
30.50	1 1 1	2.92	100	
43.23	2 2 1	2.09	11.79	
52.46	3 3 0	1.74	4.49	
54.72	1 5 1	1.67	34.39	

كما تم تلخيص الخصائص البنوية للمركبات المحضرة ومقارنتها مع المركب Sr_2PbO_4 المحضر في المراجع كما هو مبين في الجدول (4)، وحساب عامل التحمل Goldschmid باستخدام العلاقة (1) للمركبين (الجدول 5).

الجدول (4): نتائج الدراسة البنوية للمركبين Sr_2PbO_4 ، $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$ ومقارنتها مع الدراسات السابقة حيث تنتمي جميع المركبات في الجدول للبنية المعينية وفق مجموعة الفراغ Pbam

Sample	aA°	bA°	c A°	V(A°) ³
Sr_2PbO_4 [20]	6.159	10.078	3.502	216.52
Sr_2PbO_4 [11]	6.162	10.079	3.505	217.69
Sr_2PbO_4 Our work	6.163	10.08	3.507	217.86
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	5.870	10.142	3.465	206.28

الجدول (5): يبين قيم معامل التحمل للمركبين Sr_2PbO_4 ، $Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$

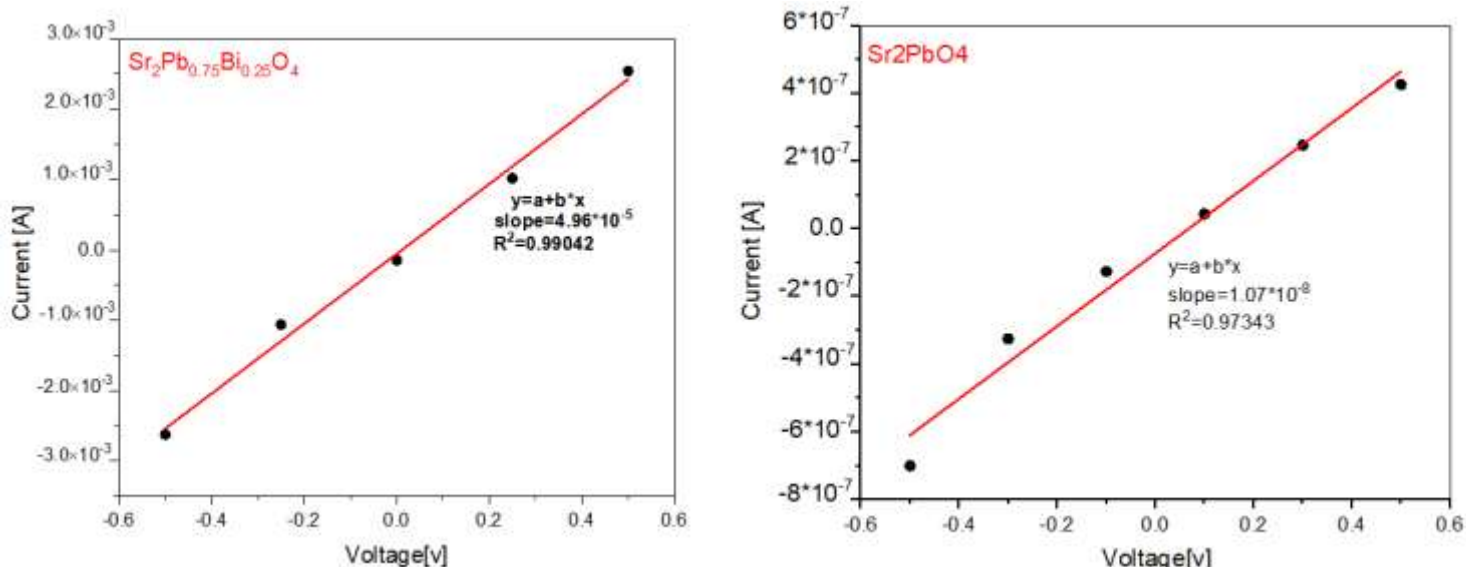
التراكيب الكيميائي	t معامل التحمل	استقرار البنية [3,9]	نصف القطر [18] (A°)
Sr_2PbO_4	0.912	Orthorhombic 0.75 < t < 0.96	$R_{Sr}^{2+}=1.31$ ، $r_{Pb}^{4+}=0.775$
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	0.903		$r_{Bi}^{3+}=1.03$ ، $r_{Bi}^{5+}=0.76$
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	0.916		$r_{O}^{2-}=1.42$

لدى مقارنة نتائج الدراسة البنوية للمركب Sr_2PbO_4 المحضر بطريقة الترسيب المشترك مع الدراسات المرجعية، حيث لوحظ تقارب في النتائج، وبالتالي تمّ اصطناع المركب بهذه الطريقة لأول مرة. أما بعد إجراء الاستبدال بموقع الرصاص بعنصر البزموت تمت المحافظة على البنية المعينية كما هو الحال في المركب $SrPb_{0.8}Bi_{0.2}O_{3.8}$ [16]، كما لوحظ انخفاض طفيف في البارامترات a ، c وتبين من أن غالبية البزموت دخل بدرجة أكسدة (+5) مع الأخذ بعين الاعتبار أن $r_{Bi^{5+}}=0.76$ ، $r_{Pb^{4+}}=0.775$ ، وازدياد طفيف في البارامتر b وذلك لأنه من الممكن أن درجة الأكسدة (+5) للبزموت ستحدث فراغات بينية تدخل فيها ذرات الأوكسجين. تبين من نتائج علاقة غولد شميد Goldschmid أن قيمة معامل التحمل للمركبات ضمن المجال للبنية المعينية مما يمكن القول أننا حافظنا على البنية المعينية بعد إجراء الاستبدال وهذا ما يتوافق مع النتائج العملية وطيف حيود الأشعة السينية .

القياسات الكهربائية Electrical Measurement :

1- المقاومة الكهربائية R والمقاومة الكهربائية النوعية ρ :

تعتبر المقاومة الكهربائية (Resistance) عن مقدرة المادة على مقاومة تدفق التيار وهي خاصية جزء من المادة ويعبر عنها بالعلاقة : (3) $(R=V/I)$ حيث أن R : قيمة المقاومة الكهربائية بالأوم (Ω)، I : قيمة التيار الكهربائي (A) ، V : قيمة الجهد الكهربائي بالفولت. أما المقاومة الكهربائية النوعية (Resistivity) هي مقياس لتدفق التيار الكهربائي في مادة محددة لها ابعاد معينة وهي خاصة للمادة نفسها بشكل عام ويعبر عنها بالعلاقة (4) $\rho=RA/d$ [17]، حيث ρ : المقاومة الكهربائية النوعية ($\Omega.cm$) ، R : قيمة المقاومة الكهربائية بالأوم (Ω) ، A : مساحة سطح القرص (cm^2) ، d : سماكة القرص (cm) . تعد المواد ذات المقاومة المنخفضة نواقل جيدة بينما المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة . انطلاقاً من قيم فرق الكمون والتيار الكهربائي التي تم الحصول عليها من جهاز LCR meter وذلك عند التردد (1KHz) إذ تم قياس التيار المار بإسقاط لبوسين على سطح القرص البعد بينهما 1mm وذلك عند قيمة لفرق الكمون من -0.5V و +0.5V.



الشكل (5.6): تغيرات التيار بتابعة الجهد

تم حساب المقاومة الكهربائية عند قيمة الكمون $0.5V$ باعتبارها أومية بتقسيم فرق الكمون على التيار $R=V/I$ ومن معرفة قيمة R يمكن حساب المقاومة الكهربائية النوعية $\rho=R.A/d$ حيث تم قياس قطر وسماكة القرص بواسطة جهاز البيكوليس

الجدول: (7) يبين قيم المقاومة والمقاومة النوعية

اسم المركب	$R(\Omega)$	$\rho(\Omega.cm)^{-1}$
Sr_2PbO_4	117.1508×10^4	261.958×10^5
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	1.9673×10^4	1.37304×10^5

الجدول: (6) يوضح أبعاد الأقراص

	Sr_2PbO_4	$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$
d (cm)	0.17	0.26
$2r$ (cm)	2.2	1.52
A (cm) ²	3.8013	1.8145

2- الناقلية الكهربائية σ :

تعبّر عن مدى قدرة المادة على نقل التيار الكهربائي $(S.cm)^{-1}$ وهي من أهم الخصائص الكهربائية والتي تمثل مقلوب المقاوم $(5) \sigma=1/\rho$ [17] ، وبالحساب من العلاقة تكون القيم وفق الجدول (8)

الجدول: (8) يبين قيم الناقلية الكهربائية

اسم المركب	$\sigma (S.cm)^{-1}$
Sr_2PbO_4	0.03817×10^{-6}
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	7.2831×10^{-6}

3- السعة الكهربائية C :

تعبّر عن مدى قدرة المادة على حفظ الشحنة الكهربائية وتقاس بوحدة البيكوفاراد pF تم الحصول على قيمة السعة الكهربائية للمركبات من جهاز LCR meter وذلك عند التردد 1kHz فكانت وفق الجدول (9)

الجدول: (9) يبين قيم السعة الكهربائية

اسم المركب	C (nF)
Sr_2PbO_4	$0.9=900pF$
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	$1.632=1632pF$

4- ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r :

يعبر ثابت العزل الكهربائي عن قدرة المادة على خزن الشحنات الكهربائية ويعرف ثابت العزل النسبي على أنه النسبة بين ثابت العزل للمادة وثابت العزل الكهربائي للفراغ تعطى سعة القرص المحضر بالعلاقة التالية:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$$

ونحصل من هذه العلاقة على ثابت العزل النسبي وذلك عندما تقدر السعة بوحدة الـ pF وأبعاد القرص بوحدة الـ cm تصبح العلاقة بالشكل (6) $\epsilon_r=11.3.C d/A$ [17] وبالتعويض تكون القيم وفق الجدول (10)

الجدول: (10) يبين قيم ثابت العزل الكهربائي

اسم المركب	ϵ_r
Sr_2PbO_4	454.81
$Sr_2Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_4$	2642.37

-5 ظل زاوية الفقد (tanδ):

تعتبر ظل زاوية الفقد عن مقدار الطاقة المبددة في المادة العازلة، فمن أجل قيم صغيرة لظل زاوية الفقد تكون المادة جيدة العزل، ومن أجل قيم كبيرة تكون الطاقة المبددة كبيرة في المادة العازلة (7) $\tan\delta = 1/\rho \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon_r$ [17] ،

$$\omega = 2\pi f \quad (8)$$

، ω : التردد الزاوي (rad/sec) ، f : التردد (Hz) وبالتعويض في العلاقات 7 و 8 نحصل على :

$$\omega = 2\pi \cdot 100 = 6283 \text{ rad/sec}$$

الجدول: (11) يبين قيم ظل زاوية الفقد

اسم المركب	tanδ
Sr ₂ PbO ₄	15×10 ⁻⁴
Sr ₂ Pb _{0.75} Bi _{0.25} O ₄	495.6×10 ⁻⁴

تعزى المقاومة المرتفعة في القياسات الكهربائية لاتساع الفجوة العنصرية الناتجة، أي أن جميع العناصر الداخلة في تركيب المركب ذات تكافؤات ثابتة، وتجدر الإشارة إلى أن إجراء الاستبدال بالبيزمويت قد غير من الخواص الكهربائية بالمقارنة مع المركب الأم Sr₂PbO₄ إذ لوحظ تحسن في الناقلية الكهربائية والذي يعود على أن البيزمويت يمكن أن يوجد بدرجة الأكسدة (+5) كما تبين لنا من الدراسة البنوية كما تعزى السعة الكبيرة إلى الخاصية الفروكهربائية التي تتميز بها هذه المركبات ويمكن أن نستنتج من ثابت العزل الكبير ومعامل الفقد الصغير من إمكانية استخدام المركب المحضر في المكثفات كمكثفات السيراميك ceramic capacitor ، (Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO₃ ، [19] (Pb_{0.895}La_{0.07})(Zr_{0.9}Ti_{0.1})O₃.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- الحفاظ على البنية المعينية عند اصطناع المركب Sr₂Pb_{0.75}Bi_{0.25}O₄ بطريقة الترسيب المشترك وذلك بالاستبدال الجزئي للرصاص بالبيزمويت بنسبة x=0.25
- 2- انخفاض في البارامترات a، c وازدياد البارامتر b نتيجة لإمكانية وجود البيزمويت بدرجة أكسدة (+5)
- 3- لوحظ أن قيمة معامل التحمل ضمن المجال للبنية المعينية مما يمكن القول أنه تم الحفاظ على البنية المعينية بعد إجراء الاستبدال وهذا ما يتوافق مع طيوف حيود الأشعة السينية .
- 4- تحسن في الخواص الكهربائية للمركب المحضر بالمقارنة مع المركب الأم Sr₂PbO₄

التوصيات :

- 1- متابعة البحث بتطبيق نسب إشابة مختلفة لعنصر البيزمويت.
- 2- اصطناع مركبات مشابهة وذلك عن طريق الإشابة بعناصر مختلفة عما استخدمناه في هذا البحث ودراسة إمكانية استخدامها في الصناعات الحديثة (الكواشف والحساسات والموصلات الألكترونية).
- 3- إمكانية إجراء القياسات الكهربائية وذلك عند درجات حرارة مختلفة للمركبات المصنعة .
- 4- إمكانية إجراء قياسات الخواص الضوئية للمركبات المصنعة.

References:

- [1] KULKARNI, A. and et al. “ Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells” since direct, Australia. 2012, I9092-I9102.
- [2] Le Toquin, R Réactivité, *structure et propriétés physiques de SrCoO₂. 5+ delta et La₂CoO₄. 0+ delta. Etude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ* (Doctoral dissertation, Rennes 1), (2003).
- [3] Mahboub, M. *Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca_{1-x}Sr_xFeO₂. 5-δ (δ= 0, 0.5)*, (2012).
- [4] Sharma, I. B. & Singh, D. *Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides*. Bulletin of Materials Science, 21(5), (1998) , N 363-374.
- [5] Lee, D. & Lee, H. N. *Controlling oxygen mobility in Ruddlesden–Popper oxides*. Materials, 10(4), (2017), N 368.
- [6] Nirala, G., ; Yadav, D., & Upadhyay, S. *Ruddlesden-Popper phase A₂B₄O₇ oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties*. Journal of Advanced Ceramics, 9(2), (2020), N129-148.
- [7] Philipp, J. B., ; Majewski, P., ; Alff, L., ; Erb, A., ; Gross, R., ; Graf, T. & Sarma, D. D. *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)*. Physical Review B, 68(14), (2003), 144431.
- [8] Hines, R. I., ; Allan, N. L. & Flavell, W. R. Potentials for B-metal compounds: *The stannates ASnO₃ (A= Ca, Sr or Ba) and SnO₂*. Philosophical Magazine B, 73(1), (1996), N 33-39.
- [9] Hasnat, K., ; Kamel, N., ; Moudir, D., ; Mouheb, Y., ; Kamariz, S. & Arabi, A. *Ftir and Raman Spectroscopic Study of a Complex Perovskite: Ca_{0.91-x}Ce_{0.09}Rb_{0.04}Cs_x [(Zr_{0.50}Ti_{0.45})Al_{0.05}]O₃, X= 0.2 to 0.4, Dedicated for Radioactive Waste Confinement*. Advances in Materials Science, 20(2), (2020),N 81-94.
- [10] Wang, W., ; Lin, B., ; Zhang, H., ; Sun, Y., ; Zhang, X. & Yang, H. *Synthesis, morphology electrochemical performances of perovskite-type oxide La_xSr_{1-x}FeO₃ nanofibers prepared by electrospinning*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 124, (2019), N 144-150.
- [11] Keester, K. L. & White, W. B. *Crystal chemistry and properties of phases in the system SrO- PbO- O*. Journal of Solid State Chemistry, 2(1), (1970),N 68
- [12] Wong-Ng, W., ; Cline, J. P., ; Cook, L. P. & Greenwood, W. *X-RAY CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS IN THE SrO-PbO SYSTEM Copyright (C) JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, (2000),N 355-365.
- [13] Zhao, D., ; Han, J. F., ; Cui, J. Y., Zong, X, & Li, C. *A new Pb (iv)-based photocathode material Sr₂PbO₄ with good light harvesting ability*. Journal of Materials Chemistry A, 3(22), (2015),N 12051-12058.
- [14] *Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage*. Nanophotonics, 8(10), 1607-1640.
- [15] Klein, R., ;Cook, L. P. & Wong-Ng, W. *Enthalpies of formation of SrPbO₃ and Sr₂PbO₄*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 34(12), (2002), N 2083-2092.
- [16] Lobanov, M. V., ; Kopnin, E. M., ; Xenikos, D., ; Grippa, A. J., ; Antipov, E. V., ; Capponi, J. J. & Tholence, J. L. *Synthesis and resistivity properties of Sr_{1-x}La_xPbO_{3-δ} and SrPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ}*. Materials research bulletin, 32(8), (1997),N 983-992.
- [17] Saleh, R.H., ; Deeb, M. *Study of electrical properties of cobalt oxide-doped sodium meta vanadate at different frequencies*, Heliyon, vol.8(9), 2022.

- [18] Shannon, R. D. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), (1976), N 751-767.
- [19] Wang, G., ; Lu, Z., ; Li, Y., ; Li, L., ; Ji, H., ; Feteira, A., ... & Reaney, I. M. *Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives. Chemical Reviews*, 121(10), (2021), N 6124-6172
- [20] Trömel, M. *Die Kristallstruktur der Verbindungen vom Sr_2PbO_4 - Typ. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 371(5- 6), (1969), N 237-247.