

تحضير ودراسة الخصائص البنيوية لمركبات نانوية من المحلول الصلب

$BaTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ المشاب بالسترونسيوم

د. بدر الأعرج*

د. ناصر سعد الدين**

محمد محسن محمد***

(تاريخ الإيداع 2022 /6/28 – تاريخ النشر 2022 /8/17)

□ ملخص □

حضرنا عينات مساحيق نانوية عالية النقاوة من المحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من أجل النسب (0.3, 0.2, 0.1, 0)، ودرست خصائصها البنيوية باستخدام تقنية XRD، استخدمت طريقة شيرر المعدلة، وطريقة وليامسون هول وطريقة مخططات الحجم والانفعال لتحليل أنماط الحيود وحساب حجم التبلور والانفعال. أظهرت القياسات البنيوية النقاوة العالية للمحاليل الصلبة المتشكلة، وتواجد كل من النظامين البلوريين رباعي الأضلاع والمكعبي في البنية البلورية من أجل جميع نسب الإشابة x. تؤدي الإشابة بالسترونسيوم إلى تناقص أبعاد وحدة الخلية بتزايد نسب الإشابة، وتزايد نسبة النظام البلوري المكعبي، ومن أجل النسب العالية تتشكل بنية إضافية في المادة تعود إلى المركب $BaSnO_3$. تتقارب نتائج الطرق المختلفة المستخدمة في تحليل حجم التبلور والانفعال، حيث بينت أن حجم التبلور يقع ضمن المقياس النانوي، ويتناقص بتزايد انحلال Sr^{2+} مكان Ba^{2+} في الشبكة البلورية.

الكلمات المفتاحية: الفيروكهربائية، البيروفسكايت، تفاعل الحالة الصلبة، حجم التبلور، مخطط الحجم والانفعال، البنية البلورية.

* 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

Preparation and studying structural properties of nanocomposites from solid solution $\text{BaTi}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ doped with strontium

Dr. Badr Al-Araj*

Dr. Nasser Saad Al-Din**

Mohammad Mohseen Mohammad***

Received 28/6/2022. Accepted 17/8/2022)

□ ABSTRACT □

We prepared Samples of high-purity nanopowders from solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ by solid-state reaction method for ratios ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$), and their structural properties were studied using XRD technique. The modified Scherrer method, Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods were used to analyze diffraction patterns and calculate the crystallization and strain volume. The structural measurements showed the high purity of the formed solid solutions, and the presence of both tetragonal and cubic crystal systems in the crystal structure of all the doped ratios x . Doping with strontium leads to a decrease in the dimensions of the unit cell with increasing doping, and the proportion of the cubic crystal system increases, and for higher ratios an additional structure is formed in the material belonging to the compound BaSnO_3 . The results of the different methods used to analyze the crystallization size and strain converge, as they show that the crystallization size is within the nanoscale, and it decreases with the increasing dissolution of Sr^{2+} in place of Ba^{2+} in the crystal lattice.

Keywords: Ferroelectric, Perovskite, Solid-state reaction, Crystallization size, Size-Strain Plot, Crystal structure.

*Professor, Department of Physics –Faculty of science-Tishreen University-Lattakia – Syria.

E-mail: Badr.alaaraj@yahoo.com

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

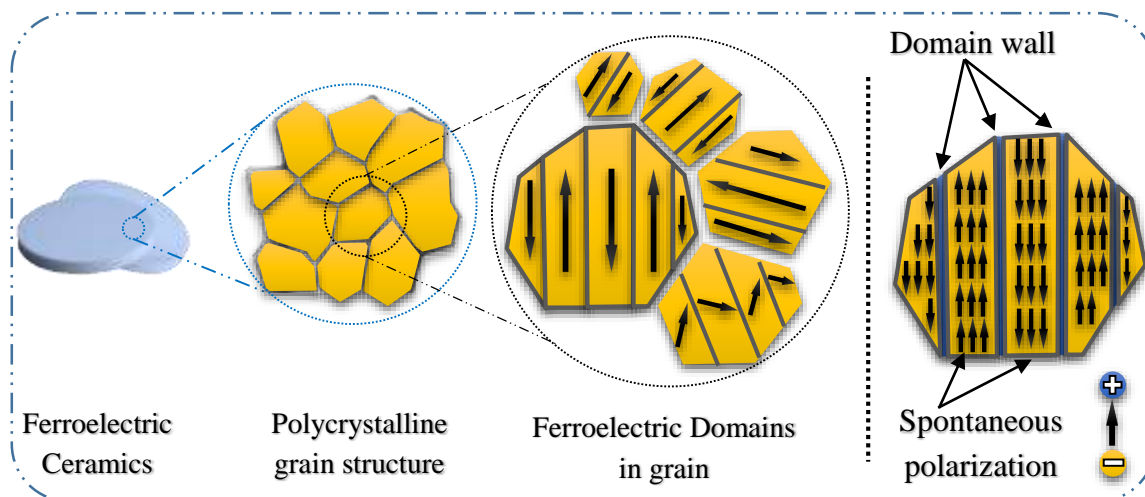
E-mail: nsaadaldin@yahoo.com

***PhD student, Department of Physics–Faculty of science–Tishreen University-Lattakia–

Syria. E-mail: inthislife77@gmail.com

المقدمة: Introduction

وجدت تيتانات الباريوم Barium Titanate استخداماً متزايداً في مجموعة كبيرة من التطبيقات العلمية، والطبية، والصناعية نظراً لخصائصها الفيروكهربائية Ferroelectric، والكهروضغطية Piezoelectric والبنوية الفريدة بالإضافة إلى ثباتها واستقرارها، ومقاومتها للتآكل، وخمولها الكيميائي، وإمكانية التحكم بهذه الخصائص وتعديلها من خلال نسب الإشابة وطرق وظروف التحضير [1]. تمتلك تيتانات الباريوم بنية البيروفسكايت Perovskite بصيغته الكيميائية العامة ABO_3 . تتأثر الخصائص الفيروكهربائية لهذه البنية بحجم الأيونات A، و B بشكل مباشر. تتواجد الأيونات A بحجم كبير مثل $(Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+})$ ، وحجم صغير للأيونات B مثل $(Ti^{4+}, Sn^{4+}, Nb^{5+})$. من غير الضروري أن يكون الأيون السالب هو الأكسجين فيمكن أن يستبدل بالفلوريد، الكلوريد، الكبريد، النتريد، أو الهيدريد [2]. نتيجة لذلك تمتلك بنية البيروفسكايت تشكيلة واسعة من بدائل الأيونات الموجبة والسالبة. يسبب الاختلاف في حجم الأيونات والانزياح الصغير للأيونات الموجبة عن مواقعها المثالية دوران وتشوه رباعي الأضلاع الأكسجيني وانعدام التناظر المركزي Noncentrosymmetric في البلورة فينفصل مركز الشحنات الموجبة عن السالبة مشكلاً الاستقطاب التلقائي Spontaneous Polarization الذي يكسب المادة خاصتها الفيروكهربائية المتمثلة بالاستقطاب التلقائي القابل للعكس بتطبيق حقل كهربائي خارجي مناسب [3]. يميل النظام الفيروكهربائي إلى تخفيض طاقته الكامنة في الحالة الطبيعية، من خلال تشكيل مجالات استقطاب ضمن المادة، والتي تدعى بالدومينات Domains، يحتوي كل مجال على عدد كبير من عزوم ثنائيات الأقطاب Dipole Moment تصطف في نفس الاتجاه. تتوضع الدومينات بحيث يعادل كل منها الآخر، فتتعدم محصلة استقطابها على طول أحد المحاور البلورية. تنفصل الدومينات فيما بينها بحدود بينية تدعى جدران الدومينات Domain wall كما يبين الشكل (1) [4].

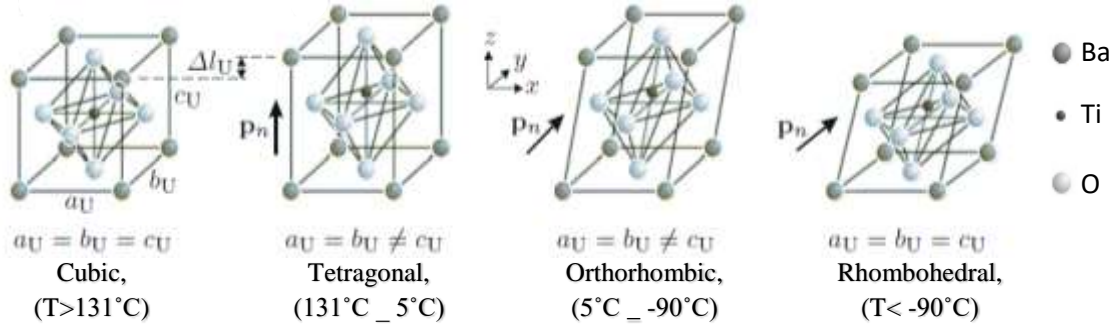


الشكل (١): تشكل الدومينات الفيروكهربائية في الحبيبات البلورية في السيراميك الفيروكهربائي.

تتأثر بنية البروفسكايت إضافة إلى حجم الأيونات بكل من الإشابة، ودرجة الحرارة. حيث تمتلك المواد الفيروكهربائية درجة حرارة محددة تدعى نقطة كوري Curie Point في حال تجاوزها تتعدم الخصائص الفيروكهربائية [5].

عند هذه النقطة تنتقل البنية البلورية للمادة إلى النظام البلوري المكعبي، وينطبق مركز الشحنات الموجبة على السالبة وتتلاشى عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية فتصبح المادة في الطور الباراكهربائي Paraelectric [6].

ينتقل النظام البلوري لتيتانات الباريوم إلى عدة أشكال تبعاً لدرجة الحرارة حيث يأخذ تركيب البيروفسكايت المكعبي Cubic فوق نقطة كوري وعند التبريد تحت هذه النقطة تنتقل المادة إلى ثلاثة أطوار فيروكهربائية مختلفة على التوالي: النظام البلوري رباعي الأضلاع Tetragonal، المعيني القائم Orthorhombic، والموشور السداسي Rhombohedral. تسمى درجة الحرارة التي تفصل بين البنيات الفيروكهربائية بدرجة حرارة الانتقال Transition Temperature كما يبين الشكل (٢). إن عملية انتقال البنية



من نظام بلوري إلى آخر قابلة للعكس [7].

الشكل (٢): النظام البلوري لتيتانات الباريوم النقية بتابعة درجة الحرارة واتجاه عزم ثنائي الأقطاب لكل نظام. احتلت تيتانات الباريوم مكانة مرموقة في البحث والتطوير بهدف التعرف على خصائصها ومنشئها والعوامل المؤثرة بها وآلية تعديلها لتوسيع مجال استخدامها ورفع مستوى كفاءتها، فكانت الأساس في صناعة التقنيات الطبية المستخدمة في توليد الأمواج فوق الصوتية التشخيصية والعلاجية، والحساسات الحرارية والغازية، بالإضافة إلى استخدامها في الخلايا الشمسية عالية المردود، ومولدات الفولطية الكهروضغطية، والمحركات الكهروضغطية، وغيرها الكثير من التطبيقات والتقنيات المتقدمة. تنتوع استخدامات هذه المركبات بتنوع خصائصها، التي تعتمد بشكل رئيسي على الإشابة بذرات مواد أخرى ونسب الإشابة.

هدف البحث وأهميته: The Aim & Importance of The Research

- تحضير عينات من المحلول الصلب $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ من أجل النسب $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة عند درجة حرارة تكليس 1150°C ولمدة 2h .
- دراسة الخصائص البنيوية للمحلول الصلب $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ بطريقة حيود الأشعة السينية عن المساحيق بطريقة XRD وإجراء دراسة كمية للأطوار المتشكلة في العينة بالاعتماد على هذه القياسات.
- دراسة الخصائص النانوية للمحلول الصلب المتشكل من خلال تحليل أنماط حيود الأشعة السينية باستخدام طريقة شيرر التقليدية والمعدلة، وطريقة وليامسون هول، وطريقة مخططات الحجم والانفعال.
- تكمن أهمية البحث في دراسة تراكيب جديدة من تيتانات الباريوم المشابهة، واستخدام تقنية حيود الأشعة السينية في دراسة طيف واسع من الخصائص البنيوية والمجهرية لهذه المركبات، والمقارنة بين هذه النتائج.
- تكمن أهمية البحث في تحضير مركبات جديدة من المواد العازلة الفيروكهربائية ودراسة خصائصها البنيوية والمجهرية باستخدام عدد من طرق التحليل المختلفة والمقارنة بين نتائج هذه الطرق،

بالإضافة إلى الدراسة الكمية لنسبة الأطوار والمواد المتشكلة داخل البنية من أجل كل نسبة محضرة. تم تحضير العينات في مخابر قسم الفيزياء - جامعة تشرين، وأجريت القياسات البنيوية في مخبر الأشعة السينية - قسم الفيزياء - جامعة البعث.

الدراسة النظرية: Theoretical Study

حجم الحبيبات البلورية وانفعالات الشبكة البلورية: Crystallite Size & Lattice Strain

تعتبر عملية تحليل مخططات XRD أداة قوية جداً لتوصيف ودراسة البنية النانوية للمواد فهي تستخدم لحساب الحجم البلوري، والانفعال الشبكي. لا توجد مادة لها بنية بلورية مثالية نظراً لحجمها المحدود الذي يؤدي إلى اتساع قمم حيود الأشعة السينية. حيث ينتج التوسع في عرض القمة من ثلاثة عوامل رئيسية: أداة القياس، الحجم البلوري، والانفعالات الشبكية [٨]. يقوم توسع القمم بقياس العرض الزاوي β مقدراً بالراديان، والموافق لنصف الشدة العظمى FWHM وي طرح منه التأثير الآلي، ومن ثم يستنتج حجم التبلور وانفعال الشبكة البلورية باستخدام واحدة من الطرق التالية:

١. طريقة شيرر: Scherrer Method

طورت علاقة شيرر في عام ١٩١٨ لحساب الحجم البلوري النانوي D باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD من خلال قياس عرض منتصف الشدة العظمى β الموجودة عند أي قيمة للزاوية 2θ في نمط الحيود. إن العلاقة بين حجم التبلور D، وعرض القمة عند المنتصف β هي علاقة عكسية كما تبين علاقة شيرر [8]:

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

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $0.178901nm$ ، k: ثابت الشكل يأخذ القيمة 0.94 ، β_D : عرض منتصف القمة العظمى، θ : موقع القمة. برسم تحولات $\cos\theta$ بتابعية $\frac{1}{\beta}$ 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)، ويعتمد ذلك على أداة القياس، والعينة، ونسبة التشويش في الإشارة. يتناقص عرض قمة الحيود مع زيادة حجم البلورة، فيصبح من الصعب فصل اتساع القمة الناتج عن الحجم البلوري عن العوامل الأخرى [9].

٢. طريقة شيرر المعدلة: Modified Scherrer Method

إذا أعطت جميع قمم مخطط الحيود قيماً متساويةً لحجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة شيرر فيجب أن تكون قيم $\beta\cos\theta$ متطابقة، بما يعني أنه بالنسبة لحجم بلوري نموذجي $5nm$ ، وطول موجة الأشعة السينية المستخدمة $0.1789 nm$ يجب أن يكون عرض القمة عند $2\theta=170^\circ$ أكبر بعشر مرات من عرض القمة المقابلة للزاوية $2\theta=10^\circ$ وهو ما لم يلاحظ في مخططات الحيود. تعتمد طريقة شيرر المعدلة على إمكانية تقليل قيم الأخطاء المطلقة في حساب الحجم الحبيبي والانفعال $\sum(\pm\ln\beta)^2$ وإيجاد قيمة متوسطة لـ D اعتماداً على قمم الحيود باستخدام طريقة المربعات الصغرى لتقليل مصدر الأخطاء رياضياً والحصول على خط مستقيم يمر من جميع النقاط [١٠]. يمكننا كتابة صيغة شيرر الأساسية على النحو التالي:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta} = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos\theta} \quad (2)$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\ln\beta = \ln\frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta} = \ln\frac{K\lambda}{D} + \ln\frac{1}{\cos\theta} \quad (3)$$

برسم تغيرات $\ln\beta$ بتابعية $\ln(1/\cos\theta)$ ، نحصل على خط مستقيم يتقاطع مع المحور y بالنقطة $\ln\frac{K\lambda}{D}$ كما يبين الشكل (3-b). نحسب قيم متوسط الحجم الحبيبي D اعتماداً عليها.

٣. 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 عرض منتصف القمة β_{hkl} بالعلاقة [11]:

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

β_D : عرض القمة الناتج عن الحجم الحبيبي تحسب من علاقة شيرر، β_S : عرض القمة الناتج عن الانفعال، ويأخذ القيمة $4\varepsilon \cdot \tan\theta$. حيث تعبر ε عن انفعال الشبكة البلورية. بتعويض قيم β_D ، و β_S نجد العلاقة التالية [11,12]:

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

برسم $\beta_{hkl} \cdot \cos\theta$ بتابعية $4\varepsilon \cdot \sin\theta$ نحصل على مستقيم، معادلته من الشكل $y=mx+b$ ، حيث $m=\varepsilon$ ، $b=k\lambda/D$ كما في الشكل (3-c). تسمح هذه الطريقة بتمييز التوسع في القمة الناتج عن كل من الحجم الحبيبي الصغير والانفعال المجهرى بأن معاً. تمثل المعادلة (٥) نموذج التشوه الموحد *Uniform Deformation Model (UDM)*، الذي يفترض أن الانفعال موحد في جميع الاتجاهات، وبالتالي مراعاة الطبيعة المتناحية للبلورة [12].

٤. طريقة مخطط الحجم والانفعال: The Size-Strain Plot Method

أظهرت طريقة وليامسون هول بأن تعرض قمم حيود الأشعة السينية متناحية بشكل أساسي. وهذا يدل على أن مجالات الحيود متناحية، بالإضافة إلى مساهمة الانفعال الميكروي في تعرض القمة. يمكن الحصول على تقييم أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال حساب متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزناً أقل للبيانات الناتجة عن قمم الحيود المقابلة لزوايا كبيرة، حيث تكون الدقة أقل عادةً. تقترض هذه الطريقة أن ملف تعريف الحجم البلوري يوصف بتابع لورنتز، والملف التعريفي للانفعال يوصف بتابع غوص. فيكون لدينا [11]:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \frac{K\lambda}{D} (d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (6)$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد على شكل الجسيمات، ويأخذ القيمة $\frac{3}{4}$ في حال الجسيمات الكروية. وبشكل مشابه لطريقة (W-H) تم رسم تحويلات $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعية $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ لجميع القمم. يحدد حجم الحبيبات من الميل $m = \frac{k\lambda}{D}$ ونحصل على الانفعال من تقاطع الخط المستقيم مع المحور y عند $\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$ كما في الشكل (3-d).

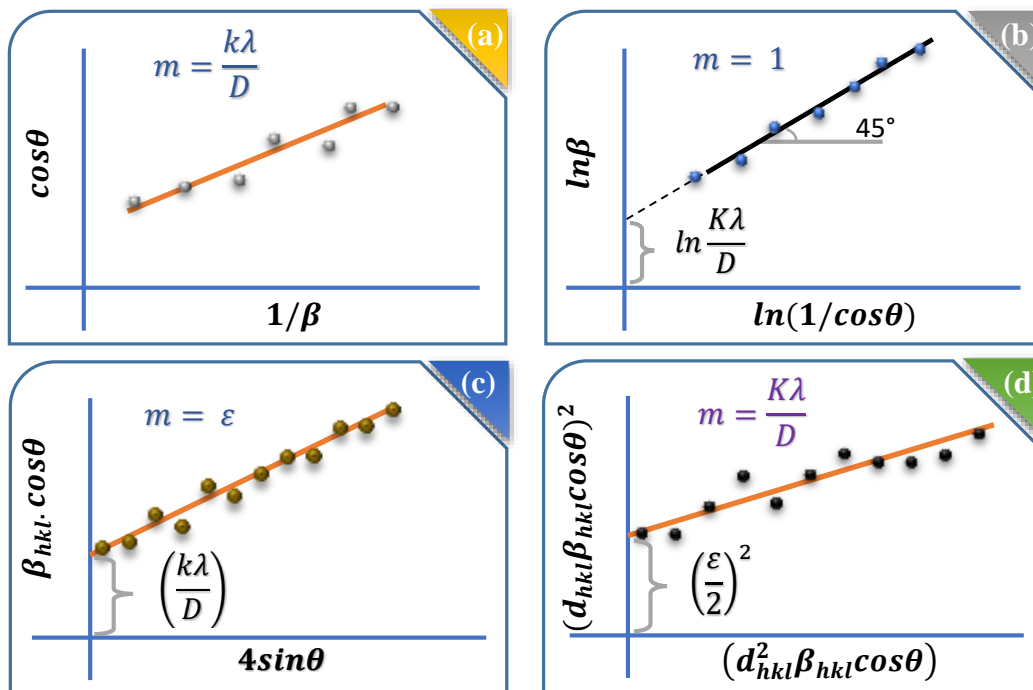
التبلور وكثافة الانخلاعات: Crystallization & Density of Dislocations

تستخدم مساحة القمة للقياس الحقيقي لكل من شدة القمة، والبنية البلورية (نسبة التبلور)، وكمية الطور في حال المزيج الطوري. تعرف العينة بشكلها البلوري (تحديد النسبة المئوية للتبلور في العينة)، وفق العلاقة [13]:

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

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 التوزع 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 الانخلاع التي تتقاطع مع وحدة المساحة. تعطى كثافة الانخلاعات بالاعتماد على علاقة Williamson and Smallman [14]:



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

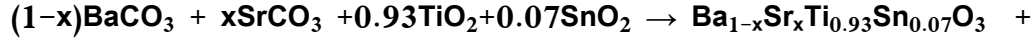
الشكل (٣): الطرق المتبعة لتحديد الحجم الحبيبي والانفعال من بيانات XRD: (a) طريقة شيرر، و (b) طريقة شيرر المعدلة، و (c) طريقة وليامسون هول، و (d) طريقة مخطط الحجم والانفعال.

طرائق البحث ومواده: Methods & Materials of Research

١. تحضير العينات: Preparation of Samples

حضرت العينات المدروسة للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة - solid-state reaction من أجل نسب الإشابة (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) وذلك باستخدام مواد أولية عالية النقاوة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2 , Sisco Research Laboratories, 99.97%)، وكربونات الباريوم ($BaCO_3$, Prolabo, 99%)، وثاني أكسيد القصدير (SnO_2 , Prolabo, 99%) وكربونات السترونتيوم ($SrCO_3$, Merck, 99.9%). حضرت العينات بوزن 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 تجفيف عند درجة حرارة 100°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°C لمدة 2h بمعدل ارتفاع وانخفاض $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باستخدام المرمدة الكهربائية (Lenton, AWF 12/12). ونتيجة لهذه العملية تتشكل العينات المدروسة وفقاً لمعادلة التفاعل التالية:

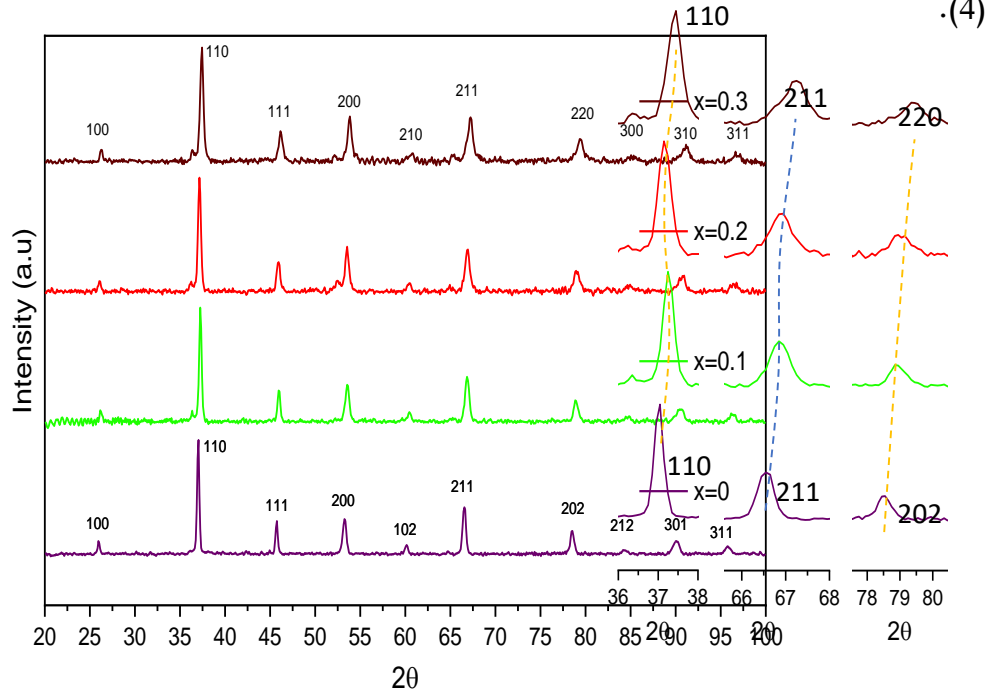


CO_2

أجريت عملية الأعداد الميكانيكي للمساحيق الناتجة عن عملية التكليس كما سبق من خلال الخلط والطحن لمدة 8h، للحصول على مساحيق متجانسة، وعالية النعومة ومن ثم جففت عند الدرجة 100°C لمدة 3h.

٢. تحاليل حيود الأشعة السينية للعينات: XRD Analysis of Samples

درست الخصائص البنيوية للمحاليل الصلبة المحضرة باستخدام الجهاز PHILIPS PW 1840، الذي يستخدم الشعاع $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78901\text{nm}$)، وجهد تسريع 40kV وخطوة 0.05° للحصول على مخططات XRD عن عينات المساحيق $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ ، ضمن مجال الزوايا (20° – 100°) كما يبين الشكل



الشكل (٤): مخططات حيود الأشعة السينية للنسب المحضرة من المحلول الصلب $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$

أظهرت مخططات XRD للنسب المدروسة امتلاك بنية المحلول الصلب $\text{BaTi}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_3$ النظام البلوري رباعي الأضلاع، حيث تطابقت قمم المخطط مع البيانات المرجعية ذات الرقم التسلسلي 166225 ضمن قاعدة بيانات (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) JCPDS. اتفقت هذه النتائج مع دراسات سابقة استخدمت طريقة تفاعل الحالة الصلبة في التحضير عند درجة حرارة تكليس 1200°C [13].

أكدت تحاليل XRD اكتمال عملية التفاعل بين المواد الأولية المستخدمة في التحضير وتشكل بنية المحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ ، وانحلال كل من أيونات القصدير Sn^{4+} والسترونسيوم Sr^{2+} في البنية البلورية لتيتانات الباريوم النقية، نتج عن عملية الانحلال إزاحة وتغير شدة، وشكل القمم الرئيسية في مخططات الحيود. أكدت الدراسة على أن استبدال أيونات التيتانيوم ($Ti^{4+}(r_i=0.745\text{\AA})$) بأيونات القصدير ($Sn^{4+}(r_i=0.83\text{\AA})$) في بنية $BaTiO_3$ يؤدي إلى تزايد أبعاد وحدة الخلية للنظام البلوري رباعي الاضلاع، ولها أثر مباشر على ازدياد عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية نتيجة تزايد البعد بين مركز الشحنات الموجبة والسالبة في وحدة الخلية عند درجة حرارة الغرفة، وهو ما يتفق مع دراسات سابقة [15,16]. وتبين أن استبدال أيونات الباريوم ($r_i=1.49\text{\AA}$) بالسترونسيوم ($r_i=1.32\text{\AA}$) في بنية المركب $BaTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ أدى إلى انزياح قمم حيود الأشعة السينية نحو الزوايا الكبيرة، بسبب تأثير نصف القطر الأيوني الصغير للسترونسيوم، مقارنة بالباريوم وبالتالي تناقص أبعاد وحدة الخلية وانتقال بنية المادة من النظام البلوري رباعي الأضلاع إلى النظام البلوري المكعبي الأكثر استقراراً وهو ما يتفق مع دراسات سابقة [17,18]. كما تبين المخططات تشكل قمم جديدة عند النسب $x \geq 0.2$ ناتجة عن تشكل بنية إضافية تعود إلى المركب $BaSnO_3$.

٣. التحاليل البنوية والكمية: Structural & Quantitative Analysis

استخدم برنامج High Score Plus المزود بقواعد البيانات COD، PDF2، ICSD، و COD في تحليل بيانات XRD ودراسة الخصائص البنوية والتحليل الكمي التلقائي للأنظمة البلورية والمحاليل الصلبة في العينات المحضرة. يعتمد البرنامج على طريقة ريتفيلد Rietveld لتحديد بارامترات وحدة الخلية، والنظام البلوري والمجموعة الفراغية ومواقع الذرات في البنية البلورية. تعتمد هذه الطريقة في القياس على عملية المطابقة بين نمط الحيود التجريبي، ومنحني افتراضي يشكله البرنامج ويتم مراعاة معامل التوافق GOF لمراقبة جودة المطابقة، وللحصول على نتائج عالية الدقة يجب أن يقترب هذا المعامل من الواحد. كما تستخدم طريقة نسبة الشدة المرجعية Reference Intensity Ratio (RIR) في التحليل الكمي التلقائي لتحديد نسبة التراكيب المؤلفة للعينات في حال اختيار إدخالين على الأقل من قاعدة البيانات المرجعية للمطابقة مع مخطط XRD للعينات وتظهر النسبة المئوية المقابلة لكل ملف ادخال. من غير الممكن إجراء تحليل RIR إلا إذا كانت جميع الإدخالات المستخدمة للمطابقة تحتوي على عوامل I/I_c أو RIR_c المتوافرة في قواعد البيانات المستخدمة. استخدمت هذه الطريقة في التحليل الكمي للأنظمة البلورية المؤلفة للعينات في حال كانت تحتوي على أكثر من نظام بلوري في بنيتها لنفس المركب، فضلاً عن تحديد نسب التراكيب الإضافية في المادة إن وجدت. أكدت تحاليل بيانات XRD للعينات المحضرة أن النظام البلوري رباعي الأضلاع هو السائد من أجل النسب $x=0, 0.1$ ، وتؤدي الإشابة إلى تناقص أبعاد وحدة الخلية بازدياد نسبة أيونات Sr المضافة باعتبارها محل مكان Ba في الموقع 1a للمجموعة الفراغية Pm-3m في النظام البلوري المكعبي أو الموقع 1a في المجموعة الفراغية P4mm للنظام البلوري رباعي الأضلاع. وبسبب صغر نصف القطر الأيوني للسترونسيوم مقارنة بالباريوم تنشأ إجهادات في البنية البلورية أثناء عملية التكليل نتيجة الخلل في ترتيب الذرات والتغيرات التي تطرأ على أبعاد وحدة الخلية، وتميل البنية إلى الاستقرار من خلال الانتقال إلى النظام البلوري المكعبي الذي أثبتت الدراسة تناقص أبعاده بتزايد نسب الإشابة كما تبين النتائج في الجدول (1). أظهرت التحاليل الكمية أن النظام البلوري المكعبي هو السائد من أجل النسب $x=0.2, 0.3$. وأظهرت الدراسة التحليلية أن البنية الإضافية المتشكلة في المادة عند النسب $x \geq 0.2$ والعائدة للمركب $BaSnO_3$ تتبلور وفق النظام البلوري المكعبي بتراكيز ضئيلة جداً ضمن المادة. تتطابق القمم الجديدة مع قاعدة بيانات JCPDS من أجل النمط المرجعي ذو الرقم التسلسلي 180138. إن عملية تشكل بنية $BaSnO_3$ في

المادة لها أثر واضح على انتقال بنية المادة من النظام البلوري رباعي الأضلاع إلى المكعبي نتيجة تناقص نسبة القصدير في المركب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ عن النسبة 7% الذي ينتج عنه تزايد نسبة النظام البلوري الرباعي في المادة كما يبين الجدول (1). أكدت دراسة سابقة [19] امتلاك المركب $BaSnO_3$ النظام البلوري المكعبي ($a=4.101\text{\AA}$)، وعلى أنه يتصرف كمادة نصف ناقلة من النوع n يمتلك فجوة طاقة تقدر بنحو 3.4eV ويظل مستقراً عند درجات حرارة تصل إلى 1000°C ، وينصهر عند درجة الحرارة 1855°C وله تطبيقات واسعة في المكثفات وحساسات الرطوبة والغازات. تم تحديد النسبة المئوية للتبلور اعتماداً على العلاقة (7)، حيث بينت الدراسة التجريبية نسبة تبلور عالية للمحاليل الصلبة في العينات المدروسة بشكل عام، وتتناقص بشكل طفيف عند النسب العالية من Sr، ويمكن تفسير ذلك وفق التالي بما أن نقطة انصهار تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ مساوية إلى 1625°C [6]، ونقطة انصهار المركب $SrTiO_3$ مساوية إلى 2080°C [20] فإن عملية استبدال Sr^{2+} مكان Ba^{2+} في الشبكة البلورية تؤدي إلى إزاحة نقطة انصهار المحلول الصلب إلى درجات حرارة أعلى، فتؤثر مباشرةً على زمن ودرجة حرارة التكليل التي يجب أن ترتفع حتى يكتمل التفاعل بين المواد الأولية وتتبلور كامل المادة.

الجدول (1): النظام البلوري المتشكل وأبعاد وحدة الخلية والمجموعة الفراغية للعينات المحضرة

x	Phase ratio %T,%C	a=b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Crystal System	Space group	%C
0	81.5%T	4.0005	4.0181	64.3057	Tetragonal	P4mm	98.22%
	18.5%C	4.0101	4.0101	64.4870	Cubic	Pm-3m	
0.1	55.9%T	4.0075	4.020	63.931	Tetragonal	P4mm	96.71%
	44.1%C	3,9986	3,9986	63.7165	Cubic	Pm-3m	
0.2	35.2%T	3.9765	3.9967	63.1991	Tetragonal	P4mm	94.11%
	63.3%C	3,9839	3,9839	63.2317	Cubic	Pm-3m	
	1.5%C*	4,0821	4,0821	68,0242	Cubic	Pm-3m	
0.3	40.7%T	3,9658	3,9807	62.6088	Tetragonal	P4mm	91.28%
	56.8%C	3,9798	3,9798	63.0363	Cubic	Pm-3m	
	2.5%C*	4,0867	4,0867	68.1923	Cubic	Pm-3m	

*: $BaSnO_3$

4. حجم التبلور: Crystallization Size

تعتمد الخصائص الفيزيوكيميائية الفريدة للمواد متعددة التبلور على بنيتها البلورية التي تؤثر على تشكل عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية وحجم الاستقطاب في المادة، كما تؤثر على حجم الدومينات الفيزيوكيميائية وحركة جدرانها [2]. تم حساب متوسط الحجم الحبيبي للمساحيق المحضرة بالاعتماد على طريقة شيرر برسم تغيرات $\cos\theta$ بتابعية $1/\beta$ المبينة في الشكل (5)، وطريقة شيرر المعدلة (M-S) برسم تغيرات $\ln\beta$ بتابعية $\ln(1/\cos\theta)$ المبينة في الشكل (6)، وطريقة وليامسون هول (W-H) من خلال رسم تغيرات $\beta \cdot \cos\theta$ بتابعية $4 \cdot \sin\theta$ كما يبين الشكل (7)، وطريقة مخطط الانفعال والحجم (SSP) من خلال رسم تغيرات $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ بتابعية $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ المبين في الشكل (8). نظمت النتائج في الجدول

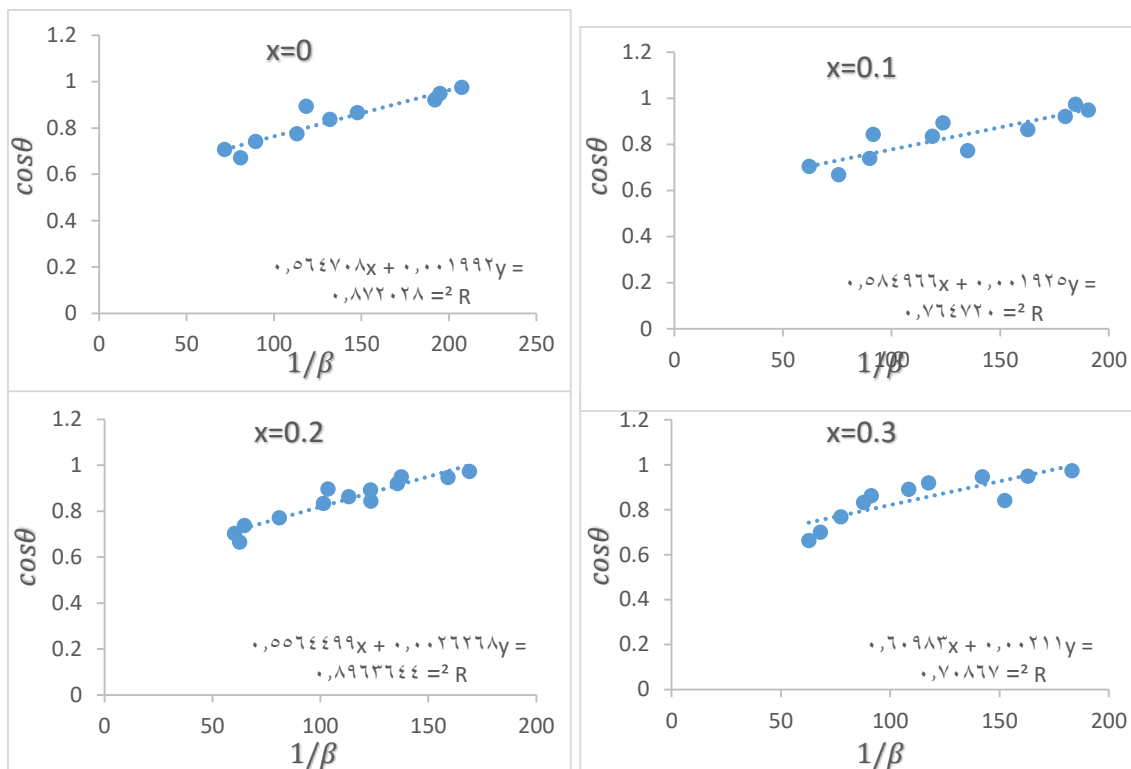
(2). أظهرت القياسات التجريبية التقارب الكبير في القيم التي تم الحصول عليها بالاعتماد على طريقة (W-H) وطريقة (SSP)، وقيم حجم التبلور المقاسة بهذه الطرق أصغر من القيم التي تم الحصول عليها اعتماداً على طريقة شيرر ويعود السبب إلى أن طريقة (W-H)، وطريقة (SSP) تفصل تأثير كل من حجم حبيبات التبلور، والانفعالات الشبكية في البنية البلورية على عرض منتصف قمم حيود الأشعة السينية. أما طريقة شيرر فهي تربط بين عرض القمة عند منتصف الشدة مع حجم حبيبات التبلور فقط، وبالتالي فإن طرق القياس المتبعة من قبل (W-H)، وطريقة (SSP) أكثر دقة في تحديد حجم حبيبات التبلور باعتبار أن توسع القمة ينتج عن حجم الحبيبات البلورية، والانفعالات في الشبكة البلورية المؤلفة للحبيبة. تقدم طريقة مخطط الحجم والانفعال تقيماً أفضل لبارامترات الحجم والانفعال من خلال قياس متوسط الحجم والانفعال، الذي يعطي وزناً 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 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ من أجل النسب المدروسة.

الانفعال: Strain

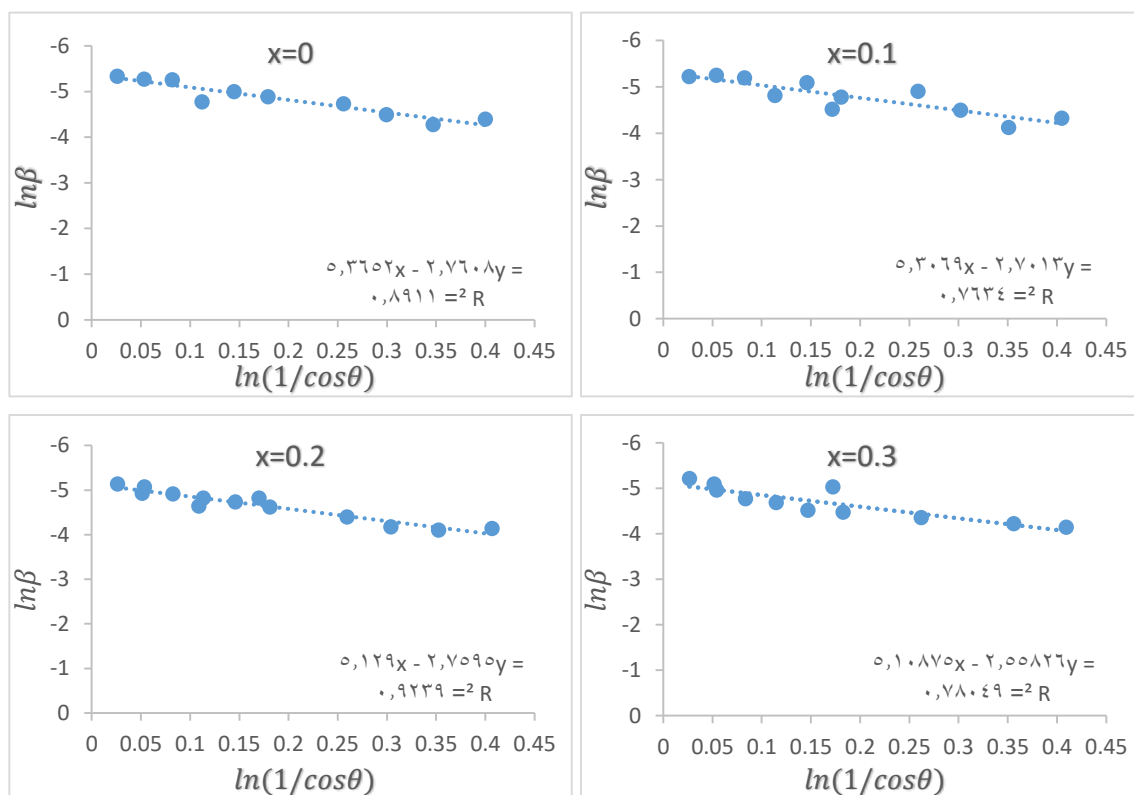
يعتبر الانفعال الميكروي مقياساً لدرجة التشوه في ترتيب البنية الذرية بسبب الاجهادات ضمن الشبكة البلورية للمادة. تكون هذه التشوهات على شكل تغير في ثوابت الشبكية، بسبب الانخلاعات في البنية، والشواغر، واختلال في الترتيب الذري. تشمل مصادر الإجهاد الأخرى نقاط اتصال حدود الحبيبات البلورية، التي ترتفع فيها الاجهادات بسبب تلامس وتراس الحبيبات المتشكلة خلال عملية المعالجة الحرارية (التكليس، والتلبيد) [11]. ومهما كان سبب الإجهاد المتبقي في البلورات، فإن التأثير سيؤدي إلى توزع 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 $2(\delta d \mp d) \cdot \sin(\theta \mp \delta\theta) = n \cdot \lambda$. فإن الترحجات في قيمة δd هي سبب تعرض القمم. تكون هذه الترحجات ضمن الحبيبة البلورية أو كترجح 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). إن عملية انحلال القصدير $Sn^{4+}(r_i=0.83\text{Å})$ مكان أيون التيتانيوم $Ti^{4+}(r_i=0.745\text{Å})$ في بنية المحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ يسبب تشوهات في البنية البلورية للمادة ناتجة عن تغير أبعاد ثوابت الشبكة البلورية باعتبار أن نصف القطر الأيوني للقصدير أكبر منه للتيتانيوم فتتسأ إجهادات على طول الشبكة البلورية حيث يبين الجدول (٢) قيمة عالية للانفعالات عند النسبة $x=0$. تؤدي عملية استبدال أيونات الباريوم $Ba^{2+}(r_i=1.49\text{Å})$ بأيونات السترونيوم $Sr^{2+}(r_i=1.32\text{Å})$ في الشبكة البلورية إلى انخفاض الإجهادات في البنية بشكل واضح مع تزايد نسب Sr^{2+} في المركب باعتبار أن نصف القطر الأيوني للسترونيوم أقل منه للباريوم مما يخفض من الإجهادات المتشكلة في البنية البلورية والناتجة عن نصف القطر الأيوني الكبير للقصدير والباريوم كما يبين الجدول (٢)، حيث تعود وتزداد قيمة الانفعالات في البنية البلورية عند النسبة $x=0.3$ بسبب تشكل المركب $BaSnO_3$ في بنية المادة بالإضافة إلى تواجد النظامين البلوريين الرباعي والمكعبي في البنية. استخدمت العلاقة (8) لحساب كثافة الانخلاعات ونظمت النتائج في الجدول (٢) التي أظهرت تزايد كثافة الانخلاعات بزيادة نسب الإشابة.

الجدول (2): حجم التبلور وكثافة الانخلاعات البلورية والانفعالات في البنية البلورية بالاعتماد على الطرق المختلفة.

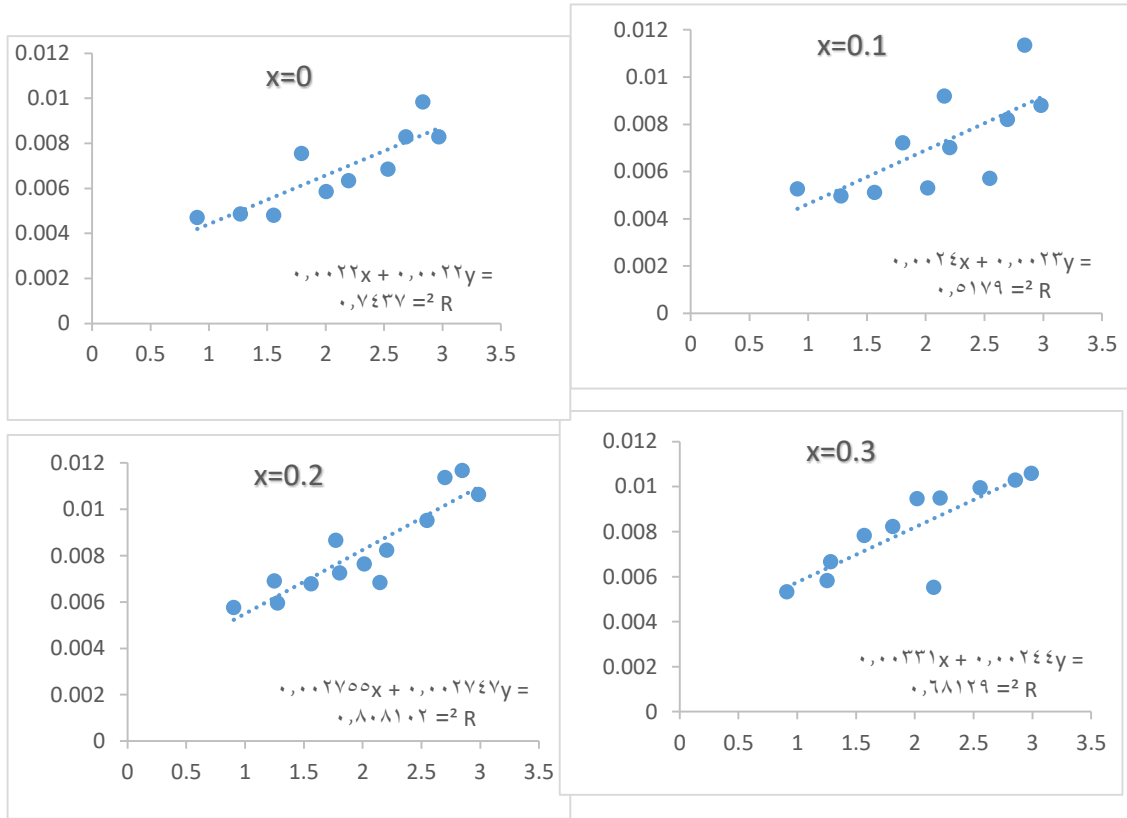
x	Scherrer		Williamson–Hall method			The Size–Strain plot method		
	D(nm)	D(nm)	D(nm)	$\delta(l/m^2) \times 10^{12}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	D(nm)	$\delta(l/m^2) \times 10^{12}$	$\epsilon \times 10^{-4}$
0	84.421	35.96	76.44 0	1.711	5.5	42.042	5.658	14.14 2
0.1	87.359	33.923	70.07 0	2.037	4.25	43.120	5.378	15.49 1
0.2	64.020	28.395	61.04 1	2.684	1.25	22.127	20.425	8.944 3
0.3	79.700	27.825	50.80 6	3.874	2.5	31.730	9.9325	10.95 4



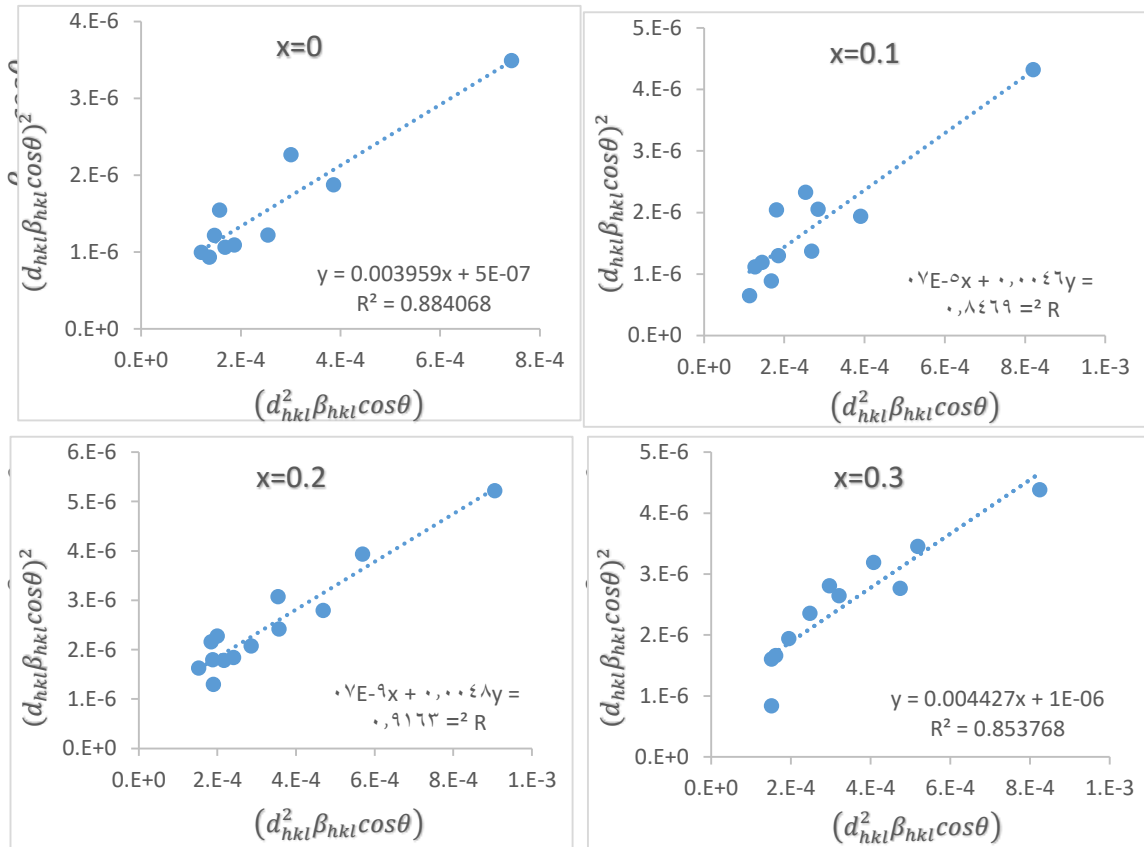
الشكل (5): مخططات شيرر للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ من أجل النسب $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$.



الشكل (٦): مخططات طريقة شيرر المعدلة للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ من أجل النسب $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$.



*الشكل (7): مخططات وليامسون هول للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ من أجل النسب $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$.



الشكل (8): مخططات الحجم والانفعال للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ من أجل النسب $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$.

الاستنتاجات والتوصيات: Conclusions & Recommendations

حضرت محاليل صلبة من المركب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ودرست خصائصها البنيوية والنانوية باستخدام تقنية XRD، وتحليل بيانات الحيود باستخدام طريقة شيرر التقليدية والمعدلة وكل من طريقة وليامسون وهول وطريقة مخططات الحجم والانفعال وتم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:

١. أظهرت مخططات الحيود تشكل بنية نقية من المحلول الصلب $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.93}Sn_{0.07}O_3$ الذي يؤكد اكتمال عملية التفاعل بين المواد الأولية عند ظروف التحضير المستخدمة.

٢. تتناقص نسبة تبلور المحلول الصلب المتشكل بزيادة نسب السترونسيوم المضافة، باعتبار أن الشائبة المضافة ترفع نقطة انصهار المركب وبالتالي تحتاج إلى درجة حرارة تكليس أعلى أو زمن معالجة حرارية أطول ليحدث تبلور كامل للمادة المحضرة.

٣. تظهر النقاوة العالية للأطوار المتشكلة أهمية الإعداد الميكانيكي للمواد الأولية قبل المعالجة الحرارية التي ساهمت بشكل كبير في تجانس بنية المحلول الصلب المتشكل ونسبة التبلور العالية.

٤. يتواجد كل من النظام البلوري رباعي الأضلاع والمكعبي في جميع النسب المحضرة من المحلول الصلب حيث تزداد نسبة النظام البلوري المكعبي بزيادة نسب السترونسيوم المنحل في البنية البلورية.

٥. تتناقص أبعاد وحدة الخلية البلورية لكل من النظام البلوري رباعي الأضلاع والمكعبي بتزايد نسب الإشابة بالسترونسيوم بسبب نصف القطر الصغير للسترونسيوم مقارنة بالباريوم الذي يحل مكانه في الموقع A.

٦. تتشكل بنية بلورية إضافية تعود إلى المركب $BaSnO_3$ من أجل النسب العالية للسترونسيوم.

٧. تزداد نسبة المركب $BaSnO_3$ في العينات المحضرة بتزايد نسب السترونسيوم المنحلة في البنية بسبب الانفعالات الناتجة عن الاختلاف الكبيرة في نصف القطر الأيوني لكل من القصدير والسترونسيوم والتي تدفع البنية إلى تخفيض هذه الانفعالات من خلال تشكيل بنية المركب الجديد.

٨. تؤدي عملية استبدال أيونات الباريوم $Ba^{2+}(r_i=1.49\text{Å})$ بأيونات السترونسيوم $Sr^{2+}(r_i=1.32\text{Å})$ في الشبكة البلورية إلى انخفاض الإجهادات في البنية بشكل واضح مع تزايد نسب Sr^{2+} في المركب باعتبار أن نصف القطر الأيوني للسترونسيوم أقل منه للباريوم مما يخفف من الإجهادات المتشكلة في البنية البلورية والناتجة عن نصف القطر الأيوني الكبير للقصدير والباريوم بالإضافة إلى عملية إزاحة القصدير من البنية البلورية وتشكيل المركب $BaSnO_3$.

٩. يمتلك المركب $BaSnO_3$ النظام البلوري المكعبي الذي تتزايد أبعاده بتزايد نسبته في المحلول الصلب.

١٠. أظهرت طرق التحليل المتبعة لأنماط الحيود تشكل البنية النانوية للحجوم البلورية المقاسة D، ويتناقص حجم التبلور بزيادة الإشابة بسبب نصف القطر الأيوني الصغير للسترونسيوم وارتفاع نقطة انصهار المركب.

١١. تتزايد كثافة الانخلاعات في البنية البلورية بتزايد نسب الإشابة بالسترونسيوم بسبب تواجد أنظمة

بلورية مختلفة لنفس المركب في البنية وتواجد بنية إضافية للمركب $BaSnO_3$.

اعتماداً على ما سبق يوصى بدراسة تأثير طريقة التحضير على الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب المحضر ودراسة خصائصه البيزوكهربائية، والفيروكهربائية، وربطها مع الخصائص البنيوية، ودرجة حرارة المادة. كما

يوصى باستخدام هذه المواد بالتطبيقات العملية والصناعية ودراسة استخدامها كمكثفات سيراميكية، ومولدات فولطية، وأمواج فوق صوتية، وغيرها من التطبيقات التي تعتمد على الخصائص الفيروكهربائية أو البيزو كهربائية.

المراجع : References

1. Huang H, Scott JF, Wiley-Vch. *Ferroelectric Materials for Energy Applications*. Weinheim, Germany Wiley-Vch; 2018.
2. Ashim Bain, Chand P. *Ferroelectrics : Principles and Applications*. Wiley-Vch; 2017.
3. Aim Peliz-Barranco. *Advances in Ferroelectrics*. Intech; 2012.
4. Guyonnet J. *Ferroelectric Domain Walls : Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force ... Microscopy.*; 2016.
5. Barick, B., *Studies of structural, dielectric and electrical properties of A/B site modified (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramic oxides*. MS Thesis, 2011.
6. Sahoo, G., *Synthesis and characterization of BaTiO₃ Prepared by Molten Salt Synthesis Method*. MS Thesis, NIT, Rourkela, India, 2008.
7. Oliveira MC, Ribeiro RAP, Longo E, Bomio MRD, Motta FV, Lazaro SR. *Temperature dependence on phase evolution in the BaTiO₃ polytypes studied using ab initio calculations*. International Journal of Quantum Chemistry. 2019;120(1). doi:10.1002/qua.26054
8. Zolotoyabko E. *Basic Concepts of X-Ray Diffraction*. Wiley-Vch; 2014.
9. C Suryanarayana, M Grant Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Plenum Press; 1998.
10. Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering. 2012;02(03):154-160. doi:10.4236/wjnse.2012.23020
11. Shunmuga Sundaram P, Sangeetha T. *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. doi:10.1016/j.physb.2020.412342
12. Endla P, Radhika V. *Fabrication and evaluation of gold nanoparticles by ball milling, Hall-Williamson and x-ray diffraction method*. Materials Today: Proceedings. Published online May 2021. doi:10.1016/j.matpr.2021.04.483
13. PANIGRAHI, R. M., *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.]

Richards, D. Angelis, R., *Shock-Induced Deformation of Tungsten Powder*. International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, Volume 47. 2004.

14. Ren P, Liu Z. *Large nonlinear dielectric behavior in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$* . *Scientific Reports*. 2017;7(1). doi:10.1038/s41598-017-07192-x
15. Benyoussef M, Mura T. *Nanostructured $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ferroelectric materials for electrocaloric applications and energy performance*. *Current Applied Physics*. 2022;38:59-66. doi:10.1016/j.cap.2022.03.012
16. Yu Y, Yao X. *Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics prepared by microwave sintering*. *Ceramics International*. 2013;39:S335-S339. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.089
17. Pandey S, Parkash O, Kumar D. *Structural, dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic studies on $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.35$)*. *Modern Physics Letters B*. 2019;33(17):1950193. doi:10.1142/s0217984919501938
18. Bradha M, Ashok A. *Synthesis and total conductivity studies in $BaSnO_3$* . *Materials Letters*. 2014;125:187-190. doi:10.1016/j.matlet.2014.03.181
19. Bera J, Rout SK. *$SrTiO_3$ - $SrZrO_3$ solid solution: Phase formation kinetics and mechanism through solid-oxide reaction*. *Materials Research Bulletin*. 2005;40(7):1187-1193. doi:10.1016/j.materresbull.2005.03.029