تحديد البرنامج الحراري لإصطناع أكسيد جديد منتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير عند n=1.

"ملخص"

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد البرنامج الحراري لاصطناع الأكسيد $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$الذي ينتمي لسلسلة رادلسدين–بوبير عندما **n=1** باستخدام الطريقة السيراميكية وطريقة السول جل فلاش. وتم دراسة الاستبدال الجزئي للكوبالت في الشبكة البلورية بالعنصر الانتقالي الكروم.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأكسيد المحضر يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية Tetragonal (ضمن النظام الفراغي I4/mmm عند n=1 وفق النموذج البنيوي للمركبK_2NiF_4) وتكون درجة الحرارة المثلى لتحضير المركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ عند ١١٥٠° لمدة ٢٤ساعة بالطريقة السيراميكية و٩٣٠° لمدة أسبوع بطريقة السول جل فلاش.

كلمات مفتاحية: بيروفسكيت، رادلسدين وبوبير، الاشعة السينية، برنامج حراري ، استبدال جزئي.

Determine the thermal program for the synthesis of a new oxide belonging to the Ruddlesden and Popper series at n = 1

“Abstract”

This study aims to determine the thermal program for the synthesis of the oxide $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ belonging to the Ruddlesden-popper series when n=1 using the Ceramic method and the Sol-Gel Flash method. The partial replacement of Cobalt in the crystal lattice with the transition element Chromium was studied.

X-ray diffraction results showed that the prepared oxide crystallizes according to the tetragonal crystal structure (within the spatial system I4/mmm at n=1 according to the structural model of the compound K_2NiF_4) and the optimum temperature for preparing the compound $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ is 1150° for 24 hours by the Ceramic method and 930° for a week by the Sol-Gel Fash method.

Key words : perovskite; Ruddlesden-Popper; X-ray diffraction; Thermal program;Partial replacement.

مقدمة:

تعتبر الأكاسيد أحد ركائز الثورة التكنولوجية الحديثة، كما أنها تصنف ضمن المواد الإستراتيجية في
بعض الدول، وتقوم هذه الدول بإنفاق ميزانيات ضخمة على البحوث التي تهتم بتطوير تطبيقات للخواص المميزة لهذه الأكاسيد في ميادين مختلفة من أهمها ميدان الطاقات النظيفة.

وتعتبر هذه الأكاسيد من أكثر المركبات تنوعاً من حيث الخصائص الفيزيائية، فعائلة الأكاسيد ABO_3 مثلاً تمتلك تنوعاً كبيراً يتوزع على الناقلية الفائقة وأنصاف النواقل والعوازل الكهروحراري ...كما أنها تمتلك تطبيقات مهمة في مجال الطاقات المتجددة، حيث تعتبر المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة Solid Oxide Fuel Cells (**SOFC**)التي تستعمل الهيدروجين من أجل انتاج الكهرباء،فهي خلايا كهركيميائية تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية للوقود المغذي لها (كالهيدروجين أو الغاز الطبيعي) بشكل مباشر الى طاقة كهربائية وتعد وسيلة فعالة لاستعادة الطاقة المخزونة في الهيدروجين على هيئة طاقة كهربائية لذا تعد من التقنيات الحديثة للتوليد المباشر للطاقة الكهربائية بكفاءة عالية. وقد تم اختيار هذا النوع من الأكاسيد بسبب تحمله للإجهادات الميكانيكية ، ودرجات الحرارة المرتفعة.وبسبب التنوع الكبير لعائلة الأكاسيد ABO_3 فيمكن اعتبارها نموذج يمثل معظم الخواص الفيزيائية للأكاسيد مع بعض الاختلافات البسيطة. وتدخل الأكاسيد ABO_3 في البنية الأساسية للأكاسيد ذات الناقلية الفائقة التي تملك درجات حرارة حرجة مرتفعة مثلYBCO [1-5].

تتجه الأنظار حالياً إلى تخفيض درجات حرارة التشغيل وذلك عن طريق تطعيم الالكتروليت بمركبات معينة تلعب دوراً مهماً في الصناعات والبحوث الحديثة [6]. إضافة لذلك تطوير مادة المصعد ضمن الخلية وذلك لاعطاء كفاءة أعلى [7]. يزداد البحث عن امكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة [8] والناقلية الأيونية والعديد من الخصائص العازلة [9] ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية[10] وتعد أكاسيد البيروفسكيت أحد أهم الأكاسيد التي تثير الكثير من الانتباه بسبب التنوع الكبير في الظواهر الفيزيائية التي تظهرها كجسم صلب. لمركبات البيروفسكيت عدة تطبيقات صناعية مهمة إذ تستعمل في التطبيقات الكهربائية كالمعالجة الكهرضوئية للماء لانتاج االهيدروجين [11] ، وتعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة التي تستعمل الهيدروجين لانتاج الكهرباء والتي تجد مؤخراً تطبيقاً مهماً في بطاريات السيارات الكهربائية.

إن تحضير عدة أكاسيد للكوبالت ذات بنية بلورية جديدة تنتمي لعائلة البيروفسكيت تمكننا من الحصول على خواص مغناطيسيّة وبنيوية عن طريق التحكم في محتوى الأكسجين تعطي تطبيقات هامة تستخدم في خلايا الوقود الصلبة [12].

- بنية البيروفسكيت Perovskite Structure

تعتبر الأكاسيد ركيزة أساسية في الثورة التكنولوجية من الالكترونيات إلى النانو (مركبات نانوية ذات حجوم متناهية في الصغر)، لهذا فقد لقيت عناية خاصة

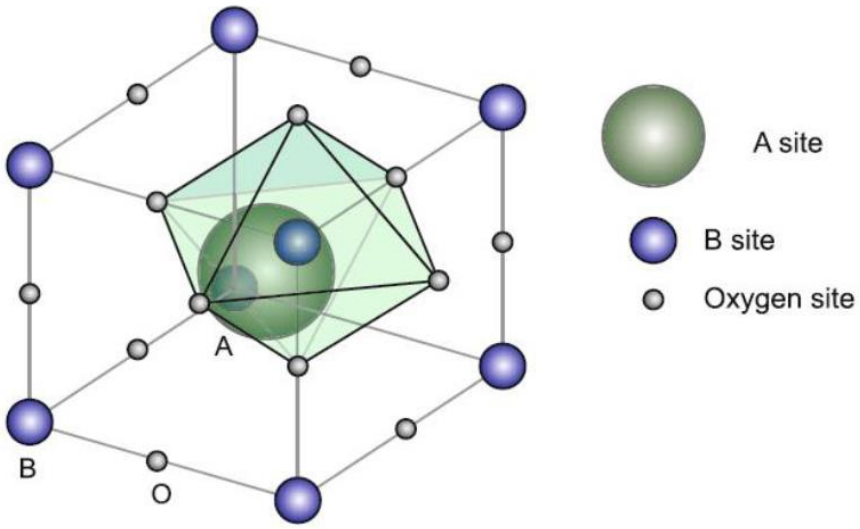
من قبل الباحثين في كيمياء المواد. وبسبب العدد الكبير من مركبات الأكاسيد، فقد وجدنا مجموعة من عائلات الأكاسيد التي تلعب دوراً مهماً في الصناعات والبحوث الجديدة، كما أنها عائلات واسعة تتنوع خصائصها الفيزيائية من الناقلية الفائقة و المغناطيسية والعوازل والمعادن .. ومن بين هذه العائلات نجد عائلة Perovskites .

هذه المركبات عبارة عن أكاسيد معدنية تمتلك بنية مكعبة الشكل أو شبه مكعبة، وهي تملك الصيغة ABO_3 ، و هي تشمل العديد من المركبات التي تملك العديد من الخواص الملفتة للانتباه. إن عائلة البيروفسكيت تشمل المعادن والعوازل والمواد فوق الناقلة والمواد المغناطيسية وأنصاف النواقل بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة.

لقد تم اكتشاف الفلز $\mathbf{CaTiO_3}$ في جبال الأورال من طرف الجيولوجي **C.Rose** سنة ١٨٣٩ وأعطاه اسم **Perovskites** تكريماً لأحد العلماء الروس. وقد أصبح هذا الاسم يستعمل الآن للدلالة على أي فرد من العائلة الواسعة التي تملك التركيبة $\mathbf{ABC_3}$، حيث يقع الأيون B في مركز ثماني الوجوه المُحاط بستة أيونات أكسجين مقارنة بالأيون **A** المُحاط بإثني عشرة أيونات أكسجين المتواجدة في منتصف الضلع كما يظهر في الشكل**(١)**. ومعظم مركبات البيروفسكيت تملك بنية مكعبة أو شبه مكعبة وهي تمر بطور بنية أو أكثر في درجات الحرارة المنخفضة، حيث إن أصل الأيون B عبارة عن معدن انتقالي وبالتالي فإن البيروفسكيت تنتمي إلى عائلة الأكاسيد المعدنية الانتقالية [١٣].

إن أكاسيد البيروفسكيت تجلب الكثير من الانتباه بسبب التنوع الكبير في الظواهر الفيزيائية التي تظهرها كجسم صلب. بعضها تملك سويات طاقة غير متوضعة و البعض يملك الكترونات متوضعة والبعض الآخر يتصرف كحالة انتقالية بينهما.

تمتلك مركبات البيروفسكيت عدة تطبيقات صناعية مهمة حيث تستعمل البيروفسكيت في التطبيقات
الكهروكيميائية كالمعالجة الكهروضوئية للماء لإنتاج الهيدروجين. وفي خلايا الوقود التي تستعمل
الأكاسيد الصلبة **SOFC** [١٤,١٥] .



الشكل (١) رسم تخطيطي يظهر النموذج المثالي لبنية الأكاسيد ABO_3 [11]

تؤثر حجوم الأيونات **A** و**B** بشكل رئيسي على الخصائص الفيروكهربائية في نظام البيروفسكيت **ABO_3**. بشكل عام، تتواجد الأيونات **A** بأحجام كبيرة في بنية البيروفسكيت (**K^+ ،Ba^{2+}، Pb^{2+}**) ، وأيونات **B** صغيرة (**Nb^{5+}،Co^{3+} ، Ti^{4+}**)، وليس ضرورياً أن يكون الأيون السالب هوالأكسجين .

بل يمكن أن يكون فلور، كلور، كبريت، آزوت، هيدروجين، وتصنف مركباتها بأن بنيتها بيروفسكيتية.

تسمح بنية البيروفسكيت باستبدال للأيونات الموجبة **A** و **B** بالإضافة الى الأيونات السالبة والحصول على مركبات جديدة، فيسبب الاختلاف في حجم الأيونات والانزياح الصغير للذرات الى تشوه واختلال التناظر في البنية البلورية فتؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية [١٦]، إذ تتعلق الخصائص البيزوكهربائية**Piezoelectricity**،البيروكهربائية**Pyroelectricity**والفيروكهر بائية **Ferroelectricity** بإزاحة الأيونات التي تسبب تشوهات في النظام البلوري. تلعب المواد ذات بنية البيروفسكيت هذا الدور الهام في السيراميك العازل [١٧].

معظم هياكل البيروفسكيت لديها تشوه وليس لديها بنية مكعب مثالية ولذلك تم تحديد ثلاث عوامل رئيسية بأنها مسؤولة عن التشوه:

*تأثيرات الحجم.

*الانحرافات عن تشكيل التركيب المثالي.

*تأثير جان تيلر **Jan-Tiler**.[**18**].

تخضع عملية استبدال أيونات البيروفسكيت الى معايير تم تحديدها من خلال قاعدة غولدن_شميت [١٩]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(rB + r_O)}}$$

حيث t : عامل التحمل (السماح) لغولد شميت Tolerance (Goldschmidts) Factor

rA و rB و rO هي أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونين A وB والأنيون O على الترتيب.

في حالة البيروفسكيت المكعب المثالي **t=1.0** ، لكن بشكل عام تهمل التشوهات في بنية المادة عندما يكون عامل التحمل ضمن المجال **(0.9-1.0)** وتكون غير فيروكهربائية، والتي تزيد قليلا" عن **1.0** تكون فيروكهربائية.

الجدول (١) بنية البيروفسكيت كتابع لعامل السماح لغولدن شميث [٢٠].

t	البنية	التفسير	مثال
t>1	**سداسي الأضلاع**	**الأيونات A كبيرة جداً أو الأيونات B صغيرة جداً**	**$BaNiO_3$**
0.9-1	**مكعب**	**تمتلك الأيونات A وB حجوم مثالية**	**$BaTiO_3$**
0.71-0.9	**معيني قائم**	**الأيون A صغير جداً ليناسب الفجوات بين الأيونات B**	**$CaTiO_3$**
T<0.71	**تراكيب مختلفة**	**تمتلك الأيونات A وB أنصاف أقطار أيونية متماثلة**	**$FeTiO_3$(Trigonal)**

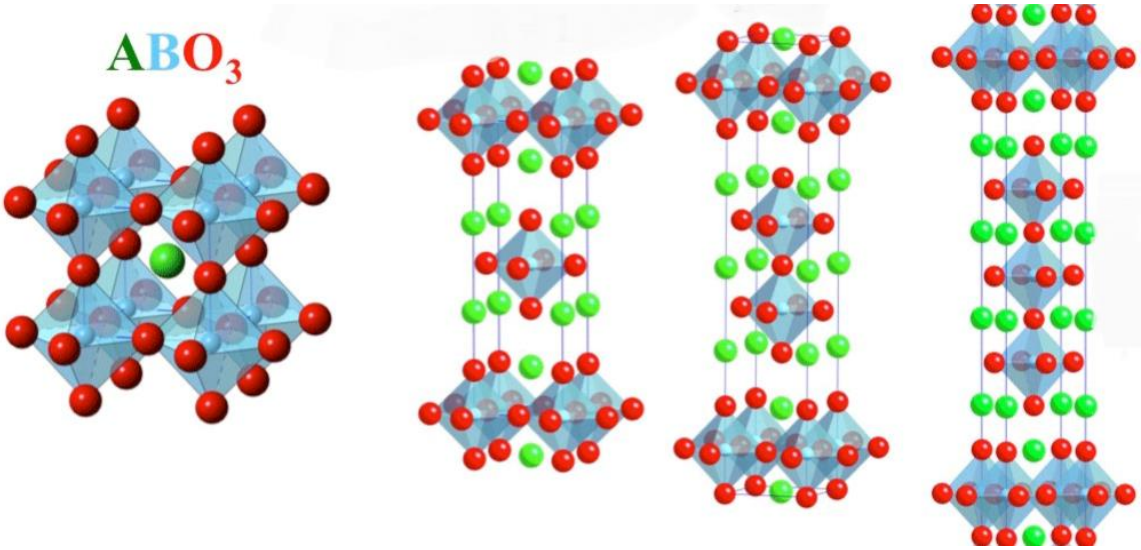
كما أنَّ هناك مركبات مشتقة من البنية البيروفسكيتيّة تسمى بسلسلة رادلسدين وبوبير وصيغتها العامة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ذات بنية صفائحيّة تفصل الصفائح عن بعضها البعض بطبقات ذات بنية مشابهة لبنية **NaCl**.

وتكون **A** و **B** هي الكاتيونات و **n** : تدل على عدد الطبقات الفاصلة **n=** **1,2,3** [٢١]

عندما **n=1** : طبقة فصل واحدة تفصل طبقات البيروفسكيت عن بعضها.

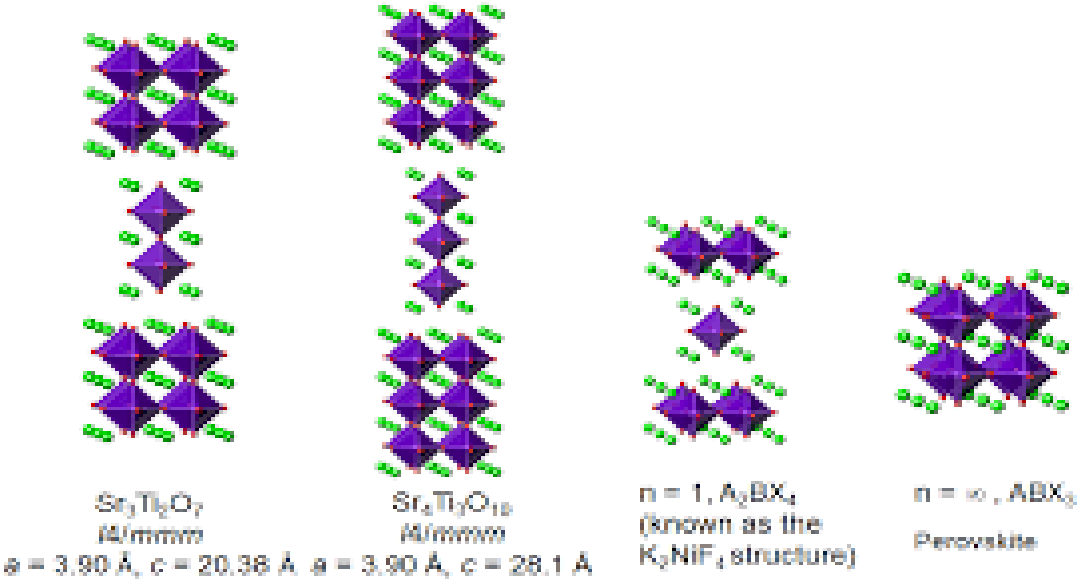
عندما **n=2** : طبقتي فصل تفصل طبقات البيروفسكيت عن بعضها.

عندما **n=3** : ثلاث طبقات فصل تفصل طبقات البيروفسكيت عن بعضها.



الشكل (٢) بنية رادلدسن – بوبير من أجل n=1,2,3 [٢٢]

وتمَّ التوصل لبنية المركبات التي تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير عندما **(n=1)** [٢٣] بالنسبة للمركب K_2NiF_4 و من **(n=2)** للمركب $Sr_3Ti_2O_7$ [٢٤] و من **(n=3)** للمركب $Sr_4Ti_3O_{10}$ وذلك في عام ١٩٥٨.



الشكل (٣) بنية رادلدسن – بوبير من أجل المركبات السابقة [٢٥].

أهمية البحث وأهدافه:

– أهمية البحث :

- تأتي أهمية البحث بأنّ هذه الأكاسيد تمتلك خصائص مهمة كما ذكرنا من الناحيتين النظرية والتطبيقيّة مثل الخصائص المغناطيسيّة ،الناقلية الكهربائية والناقلية الحرارية والخصائص الحفزية.
- نتيجة الخصائص المميزة التي تمتلكها هذه الاكاسيد تم العثور على العديد من تطبيقاتها التكنولوجيّة ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية.

- كما إنّ فهم ومراقبة حركية نقل الأكسجين ضروري لتصميم المواد الأمثل لاستخدامها في أجهزة الطاقة الكهروكيميائية مثل خلايا الوقود ذات أكسيد الصلب (sofc)[٢٦].

- أهداف البحث:

أولاً: اصطناع الأكسيد $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ ثم دراسة الاستبدال الجزئي للكوبالت في الشبكة البلورية بعنصر آخر من العناصر الانتقالية(الكروم) بالطريقتين السيراميكية والسول جل فلاش.

ثانياً: بعد تحضير هذا الأكسيد سوف يتم دراسته بتقنية XRD للتأكد من بنيته إن كانت تنتمي لسلسة رادلسدين وبوبير.

ثالثاً: تحديد درجة الحرارة لاصطناع الأكسيد$Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ بالطريقةالسيراميكية وطريقة

السول جل فلاش.

المواد والتجهيزات وطرائق الدراسة:

-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

١- ميزان وزني حساس (TE 64 – Sartorius) مجال حساسيته – (10 mg . 60 g)

٢- هاون صغير من العقيق Gate Mortar.

٣- فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD,SHEFFIEJD, ENGLAND,S30 2AU)،

في معمل الاسمنت –طرطوس.

٤- جهاز XRD جهاز انعراج الأشعة السينية (X-ray diffractometer) في المعهد العالي للعلوم والتكنولوجيا في دمشق.

المواد المستخدمة:

تمتاز جميع المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث بدرجة عالية من النقاوة ٩٩% على الأقل ومن صنع الشركات (Himedia,Merck): كربونات السترونسيوم- نترات الكوبالت- نترات الكروم-أكسيد الكوبالت- أكسيد الكروم.

طرائق العمل:

1-الطريقة السيراميكية(Ceramic method):

تم اصطناع العينات بالطريقة السيراميكية وفق المراحل الآتية:

١- جُففت المواد الأولية ووُزنت العينات المراد دراستها، وطُحنت العينات وفق النسب الستكيومترية في هاون عقيق طحناً جيداً.

2- سخنت العينات داخل فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في النتائج والمناقشة.

3-تُبرد العينة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة ثمّ يُؤخذ قسم من نواتج التحضير بعد طحنها جيداً لدراستها بالأشعة السينية (XRD).

٢-طريقة السول جل **فلاش(Sol- Gel Flash method):**

1- تم استخدام المواد الأولية التالية:

. $Cr(NO_3)_3. H_2O$، $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ،$Sr(NO_3)_2$

2- تم إذابة هذه المواد بالماء المقطربالكميات الموافقة ضمن بيشر وبوجود محرك مغناطيسي بالنسب الستكيومترية للحصول على المركب المطلوب بحيث يصبح الحجم 250 مل ،وتمت إضافة محلول الأمونيا قطرة قطرة من السحاحة مع تحريك هذه المكونات حتى تشكل الجل(الهلام).

3- يتم تسخين المحلول حتى الجفاف، ثم يتم معاودة تسخين المسحوق وفق البرنامج الحراري الوارد لاحقاً.

- يتم طحن الناتج بشكل جيد جداً ومن ثم دراسة العينات الناتجة XRD).

4بالأشعة السينية (

النتائج والمناقشة:

1-الطريقة السيراميكية Ceramic method:

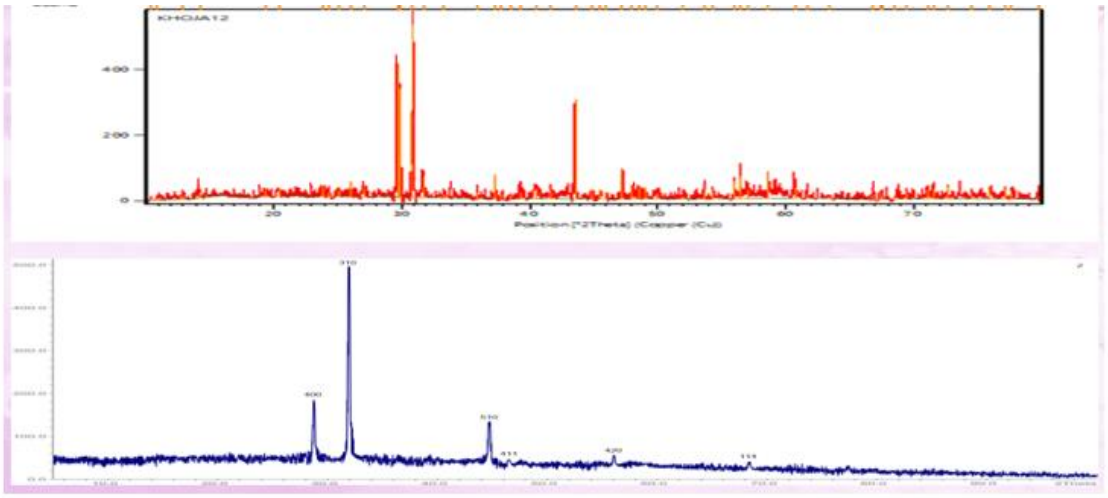
تم اصطناع المركبات بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1) .

الجدول(1): شروط تحضير المركب بالطريقة السيراميكية

درجة الحرارة المئوية	الزمن
105/100	2 ساعة
700	2 ساعة
1000/970	48 ساعة
١١٥٠	٢٤ ساعة

أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية للأكسيد المحضر بالاعتماد على برنامج High Score Plus الشكل (٤)، وجود بعض الشوائب في المركب المحضر بالطريقة السيراميكية عند التسخين إلى الدرجة °1000 مئوية لذلك تم رفع درجة الحرارة الى الدرجة°1150 لمدة 24 ساعة وسحب طيوف الأشعة السينية للمركب وبالتالي التأكد من اختفاء

قمم هذه الشوائب مما يدل على أنها درجة الحرارة الأفضل لتشكل المركب بالطريقة السيراميكية وفق البنية الرباعية (Tetragonal I4/mmm) وذلك بالأبعاد والمعطيات الواردة في الجدول (٢) (قرائن ميلر hkl لكل قمة، والبعد البلوري d،وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)،والحجم الحبيبي D) مقارنة بالمركبات المحضرة $NdSrCo_{1-x}\ Cu_x\ O_{4-Y}$ [27] ، $La_{n+1}Ni_nO_{3N+1}$ [28] ، Sr_2CuO_4 (Hg,Cr)[29] التي تتبلور وفق نفس



البنية ولكن بأبعاد مختلفة.

الشكل (٤) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ قبل وبعد عملية المعالجة بالطريقة السيراميكية.

الجدول(٢):قرائن ميلر،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمةعندالمنتصف،والحجم الحبيبي للمركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int [%]	β(deg)	D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr_2 $Co_{0.2}$ $Cr_{0.8}$ O_4	24.890	(002)	3.5442	26.35	0.3272	18.886	3.6421	12.4321
	29.391	(400)	3.0342	25.21	0.2452	12.338		
	32.488	(310)	2.7467	100.00	0.3542	13.859		
	33.894	(011)	2.6670	54.32	0.0980	12.858		
	38.251	(110)	2.5508	8.83	0.8792	14.930		
	44.321	(510)	2.0529	26.85	0.6352	13.622		
	45.592	(411)	1.9679	41.72	0.3352	14.940		
	48.558	(020)	1.5831	45.	0.2852	12.903		

				26			
	55.296	(420)	1.1602	5.21	0.2242	14.920	
	57.211	(800)	1.1205	9.69	0.2362	12.922	
	59.644	(211)	1.6496	26.59	0.1462	15.049	
	68.431	(114)	1.5571	11.28	0.1372	15.391	

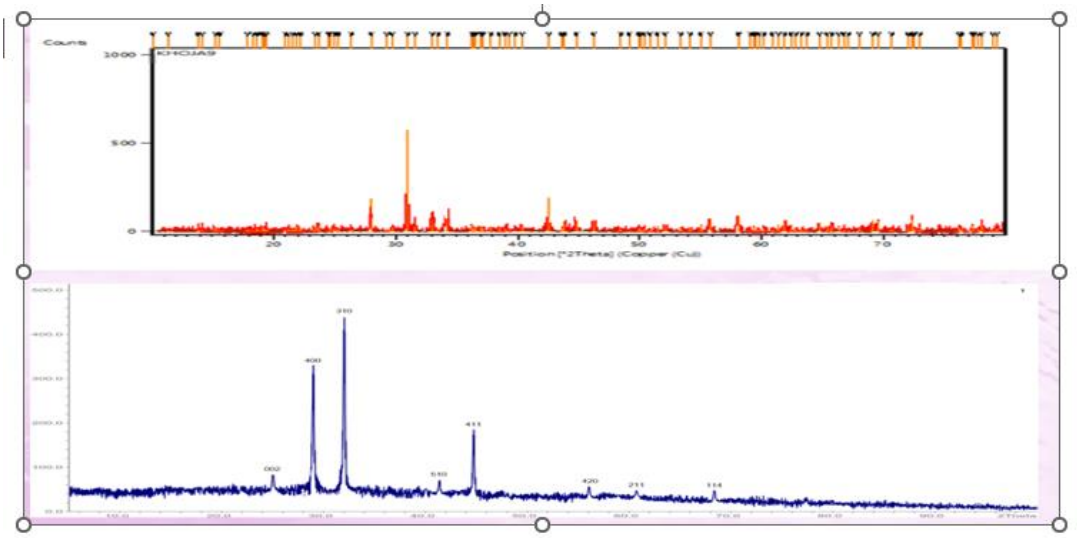
٢-طريقة السول جل فلاش(Sol- Gel Flash):

تم اصطناع المركبات بطريقة السول جل فلاش وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (٢) .

الجدول(3): شروط تحضير المركب بطريقة السول جل فلاش

درجة الحرارة المئوية	الزمن
90(محلول)	2 ساعة(إذابة حمض الستريك)
100(محلول)	8 ساعة(للتبخير)
250	2 ساعة
930	32 ساعة/أسبوع

وكذلك الأمر تم وجود بعض الشوائب بطريقة السول جل فلاش لذلك تم إطالة زمن التسخين لأسبوع كامل على الدرجة °930 مئوية وسحب طيوف الأشعة



السينية للمركب وبالتالي التأكد من اختفاء قمم هذه الشوائب وتشكل المركب المطلوب وفق البنية الرباعية الجدول (4) .والشكل (٥) يوضح الطيف قبل وبعد عملية المعالجة بزيادة درجة الحرارة بطريقة السول جل فلاش.

الشكل (٥) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ قبل وبعد عملية المعالجة بطريقة السول جل فلاش.

الجدول(٤):قرائن ميلر،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمةعندالمنتصف،والحجم الحبيبي للمركب $Sr_2\ Co_{0.2}\ Cr_{0.8}\ O_4$

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2\ Co_{0.2}\ Cr_{0.8}\ O_4$	24.951	(002)	3.5552	30.35	0.2872	18.286	٣,٨٥٩	12.658
	29.331	(400)	3.0512	27.21	0.2962	13.338		
	32.587	(310)	2.5437	100.00	0.4542	12.289		
	33.534	(011)	2.6370	56.32	0.2910	13.858		
	38.651	(110)	2.3408	9.23	0.1492	12.930		
	44.681	(510)	2.1429	30.75	0.2952	14.623		
	45.412	(411)	1.1079	35.72	0.2392	15.644		
	48.958	(020)	1.9831	45.	0.1942	12.973		

				6 6			
	55.8 96	(42 0)	1.8 602	5. 9 5	0.1 342	14.9 35	
	57.6 23	(80 0)	1.6 805	9. 6 9	0.3 262	15.9 12	
	59.2 14	(21 1)	1.6 496	29.4 9	0.2 562	14.0 49	
	68.6 31	(11 4)	1.3 901	12.5 8	0.2 572	12.3 96	

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1-يتشكل المركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ بالطريقة السيراميكية عند الدرجة ١١٥٠° لمدة ٢٤ساعة بالطريقة السيراميكية .

٢-يتشكل المركب $Sr_2Co_{0.2}Cr_{0.8}O_4$ بطريقة السول جل فلاش عندالدرجة ٩٣٠° لمدة أسبوع بطريقة السول جل فلاش.

التوصيات:

١- إمكانية إجراء موسباور للكوبالت الذي يحدد درجات الأكسدة للكوبالت بالموقع B بالاضافة للخواص المغناطيسية والكهربائية.

٢-إمكانية إجراء مسح ضوئي بواسطة المجهر الالكتروني الماسح SEM لتأكيد البنية واعطاء معلومات عن العينة وخصائصها مثل السطح وتضاريس السطح وتكوبنها.

٣-إمكانية إجراء قياسات كهربائية لمقارنتها مع نتائج سابقة.

٤-إمكانية إجراء دراسة المحتوى الأكسجيني لدراسة تأثير زيادة ونقصان الأكسجين.

المراجع:

[1] L. F. Mattheiss, Phys. Rev **6**, 4718 (1972).

[2] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).

[3] F. L. Battye, H. HÄochst, and A. Goldman, Solid State Commun. **19**, 269 (1976).

[4] M. Cardona, Phys. Rev. **140**, A651 (1965).

[5] P. A. Lightsey, Phys. Rev. B **8**, 3586 (1973).

[6] LEE; K. T., " MANTHIRAM. A ***."LaSr$_3$Fe3-yCoyO$_{10-ä}$ (0 < y <1.5) Intergrowth Oxide Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells***", chem. Matar, Austin. 2006, pp. 1621-1626.

[7] LIGHTSEY; P. A. Phys. Rev. 1973, pp. 8-3586.

MITRA; C. and et al. " ***Ground state and spin-wave***

[8]

[9] DEMONT; A. and et al. **"** ***The $Sr_{2.75}Ce_{0.25}Co_2O_{7}$_d oxide, n ¼ 2 member of the Ruddlesden–Popper series: Structural and magnetic evolution depending on oxygen stoichiometry*****"**, Science direct, France. 2008, pp. 1314-1320.

[9] DEMONT; A. and et al. **"** ***The $Sr_{2.75}Ce_{0.25}Co_2O_{7}$_d oxide, n ¼ 2 member of the Ruddlesden–Popper series: Structural and magnetic evolution depending on oxygen stoichiometry*****"**, Science direct, France. 2008, pp. 1314-1320.

[10] KULKARNI; A. and et al, **"** ***Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells*****"**, since direct, Australia. 2012, I9092-I9I02.

11] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev.

[1972, pp. 6-1499.

[12] R. D. Shannon,

Acta Cryst. 1976,

[13] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, Bull. Am. Phys. Soc**. 22**, 364 (1977).

[14] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).

[15] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev. B **6**, 1499 (1972).

MOHAPATRA; C., "*Synthesis and Characterization of Ferroelectric ceramic by soft chemical route*". [16] Ms.Thesis, NIT Roukela, India, 2010.

ROUT; K. S., "*Phase Formation and studies of Some -ZrO_2 Based Perivskites System*".Ph.D [17]*BaO-TiO_2* Thesis,A Deemed University.India, 2006

LIU; Y. Y,. and et al, "*Microstructures and electric* [18] *characteristics*

of $SrNdCoO_4$ ceramics with $K2NiF_4$ structure". J Electroceram, China. 2008, PP. 706–710.

[19]SAHOO; K. G., "*Synthesis and Characterization of Ferroelectric Ceramics* ". *Zr and Ca modified $BaTio_3$* ph.D Theis , NIT Rourkela, India, 2015.

[20]SAHOO; G., "*Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified $BaTiO_3$ Ferroelectric Ceramics"* .Ph.D. Thesis,National Institute of Technology, Rourkela, India, 2015.

MIKKO; M., "*Synthesis And Characterization Of Some* [21]

Ruddlesden-Popper And Spinel Type Oxides", Inorganic Chemistry Publication Series.Espoo , 2007 .

[22] M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. (1976), pp. 30-389.

PLIETH, K. B., D, "Die *Struktur Des Kaliumnickel-* [23] *Fluorids*".

Acta. crystallographica, 1954. 7(10): p. 637.

[24] RUDDLESDEN, S. P., P, "*The compound $Sr3Ti2O_7$ and its structure*". CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): pp. 54-55.. ACTA

[25] Popper, S. N. R. a. P., "*New compounds of the K2NiF4 type*". ACTA

CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).

[26]LEE; D. and et "*Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden–Popper Oxides material s*",U.S.A, 31 March 2017.

MIKKO; M., "*Synthesis And Characterization Of Some*

[27]

Ruddlesden-Popper And Spinel Type Oxides", Inorganic Chemistry Publication Series.Espoo , 2007 .

[28]M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. . Scand. (1976), pp. 30-389.

PLIETH, K. B., D, "Die *Struktur Des Kaliumnickel-*

[٢٩] *Fluorids*".

Acta. crystallographica, 1954. 7(10): p. 637.