

تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة

خصائصه البنيوية

فرح التدمري¹ د.عبلة الزعبي²

¹ طالبة ماجستير في فيزياء المادة الكثيفة² أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

-كلية العلوم -جامعة البعث

الملخص:

تم تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة التي تقوم على تلدين المواد المتفاعلة الصلبة لإنتاج مركبات صلبة معقدة من أكاسيد بسيطة. تمت دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 المستخدمة في تحضير المركب $ZnTiO_3$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية وهي تقنية تُستخدم في علم البلورات لتحديد البنية البلورية للمواد.

تم تلدين العينات عند درجات حرارة مختلفة تتراوح من $700 - 1000$ °C لمدة ست ساعات. أظهرت نتائج XRD للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 700 °C وجود المركب $Zn_2Ti_3O_8$ الذي يتبلور بطور مكعبي، بالإضافة إلى وجود بعض القمم التي تعود للمواد الأولية.

وجد أنه عند تلدين العينات عند درجة الحرارة 800 °C اختفت القمم التي تعود للمواد الأولية وظهرت قمم تعود للمركب $ZnTiO_3$ بطورين سداسي ومكعبي، بالإضافة إلى بعض القمم تعود للمركب $Zn_2Ti_3O_8$. بينت النتائج أن درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب $ZnTiO_3$ هي 900 °C بطوريه السداسي والمكعبي. حدث تحول طوري عند درجة الحرارة 1000 °C للمركب $ZnTiO_3$ إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد

التيثانيوم rutile.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية للمركب $ZnTiO_3$ عند الدرجة $900^\circ C$. بالنسبة للطور المكعبي كان ثابت الشبكة البلورية الوسطي يساوي $a = 8.368^\circ A$ ، أما للطور السداسي فكانت قيم ثوابت الشبكة الوسطية $c = a = b = 5.094^\circ A$ $13.588^\circ A$.

كلمات مفتاحيه: الاصلناع الصلب-التلدين الحراري- ثوابت الشبكة- $ZnTiO_3$.

Preparation of $ZnTiO_3$ ceramic compound and study of its structural properties

Farah Al- Tadmouri ¹

Abla Al-Zoubi ²

¹Master's Student in dense Matter Physics at-Baath university, Syria.

²Dr.in Optoelectronics-faculty of science at -Baath university.

Abstract:

The $ZnTiO_3$ ceramic compound was prepared from the raw oxides using the solid state reaction method that based on annealing of the solid reactants to produce complex solid compounds from simple oxides. The structural properties of the raw ZnO and TiO_2 oxides that used in preparing of the $ZnTiO_3$ compound were also studied using X-ray diffraction, which is a technique used in crystallography to determine the crystal structure of the materials.

The samples were annealed at different temperatures in the rang (700-1000)°C for 6h. The XRD results of the prepared samples at 700 °C showed the presence of $Zn_2Ti_3O_8$ compound that crystalizes in the cubic phase, in addition to some peaks that belong to the raw materials.

It was found that when the samples were annealed at the temperature of 800 °C, the peaks belong to the raw materials disappeared and peaks belong to the $ZnTiO_3$ compound with hexagonal and cubic phases appeared, in addition to some peaks that belong to $Zn_2Ti_3O_8$ compound. The results showed that the optimum temperature for the synthesis of the $ZnTiO_3$ compound is 900 °C with its hexagonal and cubic phases. A phase transition had occurred at 1000 °C from $ZnTiO_3$ compound to Zn_2TiO_4 compound and rutile titanium dioxide.

The crystal lattice constants of the $ZnTiO_3$ compound at 900 °C, were calculated. For the cubic phase, the average crystal lattice constant was $a = 8.368^\circ A$, and for the hexagonal phase, $a = b = 5.094^\circ A$ and $c = 13.588^\circ A$.

Keywords: soild-sate reaction-thermal annealing-lattice constants- $ZnTiO_3$.

1- المقدمة:

جذبت أكاسيد الزنك والتيتانيوم اهتماماً كبيراً نظراً لخصائصها البنيوية والضوئية والتكنولوجية، كمالها أهمية في أنشطة البحث العلمي في كل من قطاعي البيئة والطاقة [1].

يعتبر أكسيد الزنك ZnO من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة ويمتلك تطبيقات واسعة وهو عبارة عن نصف ناقل نوع n ، كما يمتلك ZnO نفوذية عالية وحركية الكترونية عالية. يتبلور وفق بنيتين بلوريتين هما السداسي نوع wurtzite والمكعبي [2]. يمتلك مجال محظور مباشر حوالي ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) وطاقة ارتباطه الأكستونونية عالية 60 meV [3].

جذب ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الكثير من الاهتمام نظراً لتطبيقاته الواسعة وخصائصه المميزة التي من أهمها نشاطه التحفيزي العالي ويعتبر غير سام وذو تكلفة منخفضة وفعال في المنطقة فوق بنفسجية واستقراره الكيميائي عالية. يتبلور TiO_2 وفق ثلاث بنى بلورية وهي الرباعية نوع anatase و rutile والمعينية القائمة نوع brookite وله خصائص مشابهة لأكسيد الزنك حيث يمتلك مجال محظور قريب له حوالي $(3.0-3.2) \text{ eV}$ [2,4]. يستخدم TiO_2 كمحفز ضوئي وفي تطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات الغازية وغيرها [3]. تم ملاحظة وجود ثلاث مركبات في الجملة ($ZnO - Zn_2TiO_4$) الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية وسداسية والمركب Zn_2TiO_4 الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية و $Zn_2Ti_3O_8$ المكعبي [5,6,7].

تلقى المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ الكثير من الاهتمام بسبب تطبيقاته المختلفة مثل الدهانات والأصبغة والمحفزات والمواد الماصة والحساسات الغازية [8].

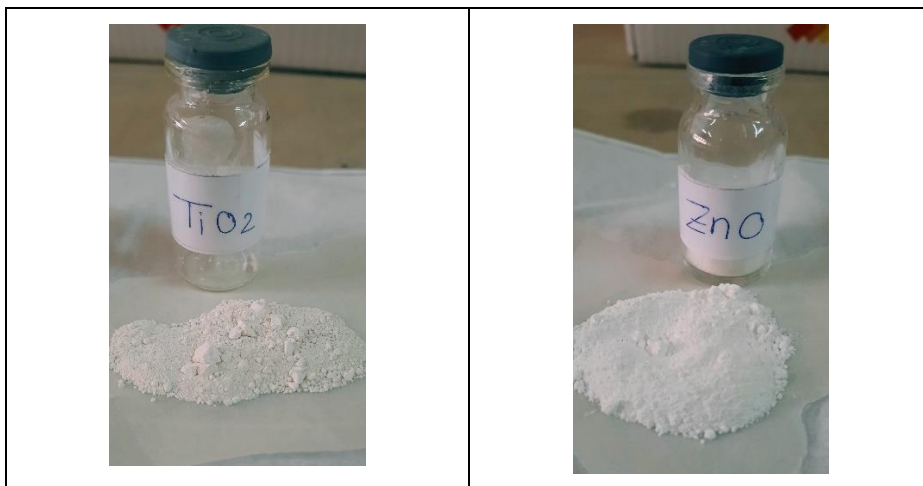
يمكن اصطناع مركبات هذه الجملة باستخدام عدة طرائق من أهمها السول-جل (Sol-gel) والترسيب الكيميائي المشترك والطريقة الهيدروحرارية والاصطناع الصلب. تم في هذا البحث تحضير المركب $ZnTiO_3$ بطريقة الاصطناع الصلب نظراً لتكلفتها المنخفضة وتعتبر الأفضل للحصول على المركبات السيراميكية عالية النقاوة [7,9].

2- أهداف البحث:

1. تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقا من الأكاسيد الأولية.
2. تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$.
3. دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية والمركب $ZnTiO_3$.

3- مواد وطرق البحث:

- 1) ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125 A.
- 2) هاون عقيق لطحن العينات.
- 3) بوتقة تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^{\circ}C$.
- 4) فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF.
- 5) جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد Co إنتاج شركة (PHILPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيف الانعراج.
- 6) مواد كيميائية نقية: أكسيد الزنك ZnO نقاوته (99%) وأكسيد التيتانيوم TiO_2 نوع anatase نقاوته (99.9%) الشكل (1).



الشكل (1) المواد الأولية ZnO و TiO_2 المستخدمة في تحضير المركب



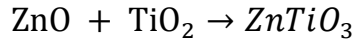
4- تحضير العينات:

تم تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب أو تفاعل الحالة الصلبة (solid state reaction method)، والتي تعتبر من أهم الطرائق استخداماً لتحضير الأكاسيد المختلطة الصلبة البلورية وتسمى أيضاً بالطريقة السيراميكية. تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الصلبة على شكل مساحيق ومن ثم تدخين هذه المواد المتفاعلة الصلبة لفترات زمنية مختلفة لإنتاج مركبات صلبة معقدة من أكاسيد بسيطة.

تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها، كما أنها طريقة غير مكلفة، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيوتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً. تعطي هذه الطريقة مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أي شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى، بالإضافة إلى أن حجم البلورات الناتجة عنها كبيرة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تحتاج لدرجات حرارة عالية، نظراً للانطلاق من أكاسيد المركبات النقية [9].

تتطلب طريقة الاصطناع الصلب فترات زمنية طويلة لأن المواد المتفاعلة عادةً تتحول إلى ذرات ثم تعود لتتفاعل من جديد مكونة المركبات وعلى الرغم من أن المواد الأولية عبارة عن مساحيق إلا أنها تكون غير متجانسة، ولكي نحقق الامتزاج في مثل هذه الحالة نقوم بالخلط الميكانيكي لهذه المواد، حيث أن انتشار الأيونات بحالتها الصلبة بين مختلف الأطوار يعد أمراً أساسياً لتجميع الذرات من عناصر مختلفة مع بعضها البعض، وهذا ما يجعل عملية الاصطناع تستغرق زمناً طويلاً [10].

للحصول على المركب $ZnTiO_3$ تم إجراء خلط ميكانيكي للأكاسيد الأولية TiO_2 و ZnO باستخدام هاون عقيق وبنسبة مولية 1:1. يعود سبب اختيار نسبة الخلط هذه إلى أنها النسبة المولية التي تتوافق مع اصطناع المركب $ZnTiO_3$ وهو ما يسمى بالاصطناع الموجه وفق المعادلة: [9][11]



تم في البداية وزن المواد الأولية ZnO و TiO_2 الداخلة في تركيب المركب ZnTiO_3 من أجل كمية مقدارها (5g) من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة المبينة في الجدول (1) كون هذه الكمية كافية لإجراء التوصيف اللاحق للعينة المحضرة.

الجدول (1)

ZnO	TiO ₂	الأكاسيد
2.52	2.47	الوزن (gr)

بعد أخذ الأوزان نضع المواد الأولية في هاون عقيق ونطحنها لمدة لا تقل عن (15 min) ولمرات متتالية لا تقل أيضاً عن ثلاث مرات وذلك للحصول على خليط متجانس، حيث لوحظ أن عملية الطحن لها دور أساسي في الاصطناع في كل مرة بإضافة كمية قليلة من الأسيتون بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر هذه العملية حتى جفاف الأسيتون. لإكمال عملية الاصطناع تم تدخين العينة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة في المجال $700 - 1000^\circ\text{C}$ بخطوة 100°C وذلك لمدة ست ساعات.

5- النتائج والمناقشة:

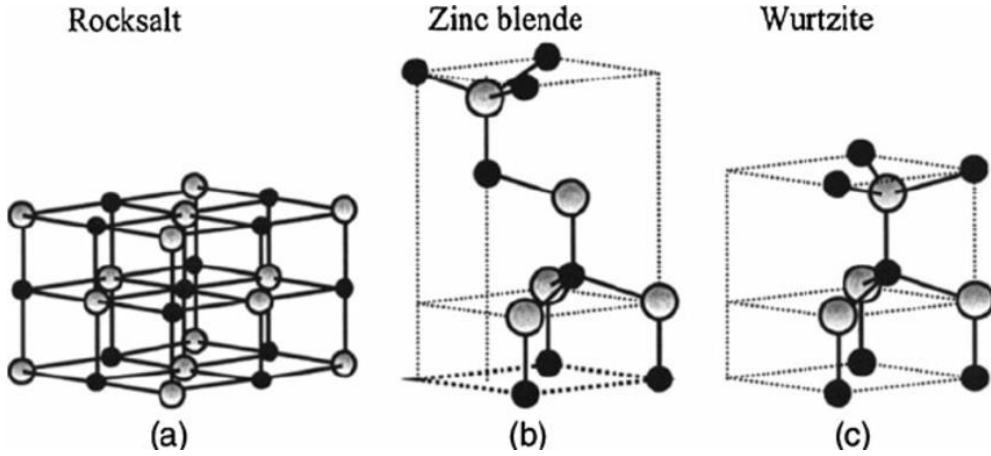
5-1 دراسة الخصائص البلورية للأكاسيد الأولية:

تم دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 الداخلة في عملية اصطناع المركب ZnTiO_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، وهي تقنية تستخدم في علم البلورات لتحديد أو استنتاج نمط تبلور المركب المدروس، وحساب قرائن ميلر له، وإيجاد ثوابت الشبكة البلورية وأيضاً حساب حجم الخلية البلورية الأساسية، كما أنها تعطينا معلومات عن نقاوة المادة وعلى وجود شوائب وأطوار أخرى في الشبكة البلورية. يتم تعريض العينة المحضرة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فينعكس جزء من هذه الأشعة على المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة تحقق قانون براغ وبشدهات مختلفة. يتم تسجيل شدة الأشعة بدلالة زاوية الانعكاس (زاوية براغ) 2θ [12].

5- 1- 1 - أكسيد الزنك ZnO :

• بعض خصائص أكسيد الزنك

أكسيد الزنك النقي مركب صلب أبيض اللون، ويتبلور وفق ثلاث بنى بلورية تبعاً لشروط التحضير وهي سداسية متراصة نوع wurtzite ومكعبية متمركزة الوجوه نوع zinblend ومكعبية متمركزة الوجوه نوع Rock Salt [13]. يبين الشكل (2) الأنواع المختلفة للبنى البلورية لأكسيد الزنك.

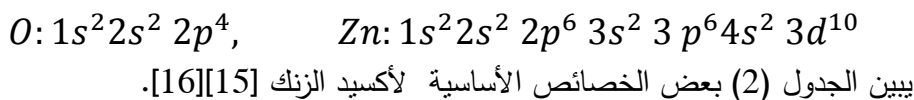


الشكل (2) البنى البلورية لأكسيد الزنك.

في الشرط العادية من الضغط ودرجة الحرارة، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً، حيث تتوضع ذرات الزنك في رؤوس رباعي الوجوه وتحاط كل ذرة زنك بأربع ذرات أوكسجين [14].

تتوضع النهاية العظمى لعصابة التكافؤ والنهاية الصغرى لعصابة الناقلية عند نفس النقطة في منطقة بريلوين الأولى عند $k = 0$ ، أي عند النقطة Γ ، ولذا يعد أكسيد الزنك نصف ناقل ذو مجال محظور مباشر. تتشكل النهاية الصغرى لعصابة الناقلية من الحالات $4s$ الفارغة لشوارد الزنك Zn^{2+} أو من حالات تهجين المدارات sp^3 المضادة للربط وتكون قيمة الكتلة الفعالة للإلكترون مساوية تقريباً $m_e = (0.28 \pm$

$0.02)m_0$. بينما تنشطر عصابة التكافؤ، التي تنشأ من المدارات $2p$ المشغولة لشوارد الأكسجين O^{2-} أو من المدارات sp^3 الرابطة، تحت تأثير الحقل البلوري السداسي إلى حالتين [15]. يكون التوزيع الإلكتروني في لكل من ذرتي الأكسجين والزنك على النحو الآتي:

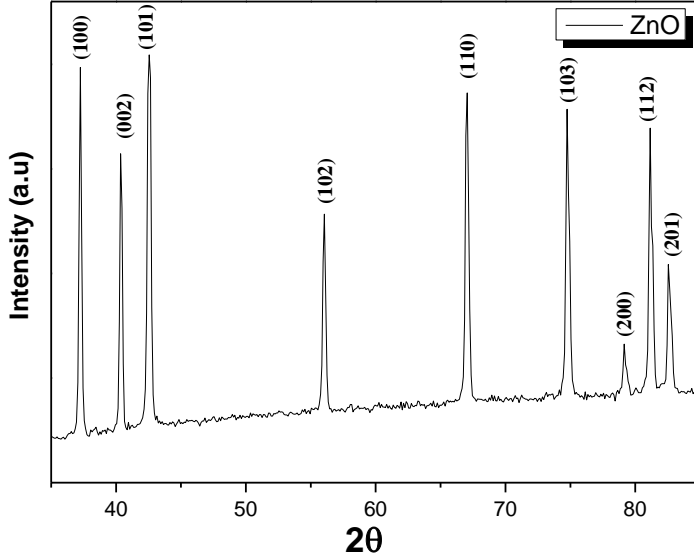


الجدول (2)

البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.606	الكثافة (g/cm^3)
1975	نقطة الانصهار ($^{\circ}C$)
2360	نقطة الغليان ($^{\circ}C$)

• الدراسة البنوية لأكسيد الزنك:

يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف أكسيد الزنك في الشكل (3) مع البطاقة المرجعية رقم (36 – 1451) في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لأكسيد الزنك وكانت على النحو الآتي: (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) ((201)).

يتبلور ZnO وفق البنية السداسية (Hexagonal) نوع (wurtzite) وينتمي للمجموعة الفراغية $p6_3mc$ وثوابت الشبكة البلورية المرجعية له $a = b = 3.249^\circ A$ و $c = 5.206^\circ A$ ، وتكون النسبة $\frac{c}{a} = 1.602$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك بالاستفادة من قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة [16][17]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

حيث: n رتبة الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة لمصدر الكوبالت .
 $1.7889^\circ A$

d : المسافة بين المستويات البلورية.

θ : زاوية الانعراج.

وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية السداسية التي تعطى بالعلاقة [18]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

حيث hkl قرائن ميلر للمستوي البلوري الذي يحدث عنده الانعكاس و a و c ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية و d البعد بين المستويات البلورية المتوازية. تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزنك من المستويات البلورية الموافقة للقرائن $(hk0)$ وكانت مساوية $a = 3.239^\circ \text{A}$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة (2) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة c الذي يساوي قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الزنك: و $c = 5.204^\circ \text{A}$.

يبين الجدول (3) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} و قرائن ميلر لأكسيد الزنك ZnO .

الجدول (3)

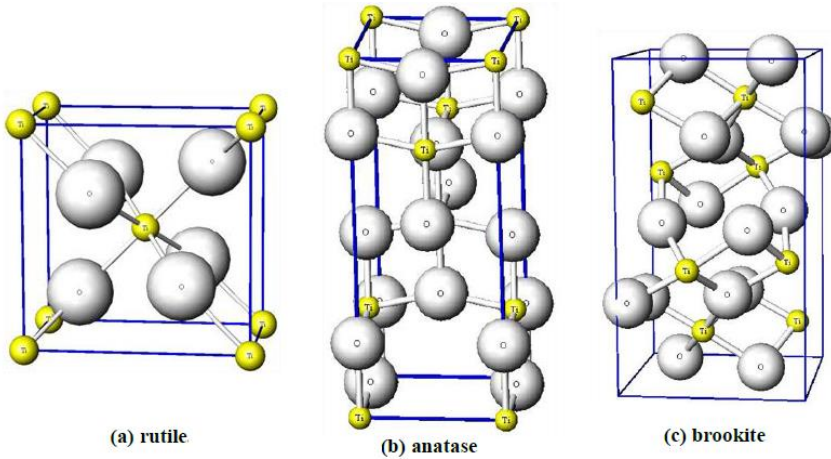
$2\theta^\circ$	θ°	$Int\%$	$d_{cal}(\text{A})$	$d_{card}(\text{A})$	(hkl)
37.24	18.62	100	2.800	2.813	(100)
40.38	20.19	71.9	2.620	2.602	(002)
42.5	21.25	88.8	2.468	2.475	(101)
56	28	36.6	1.905	1.920	(102)
67	33.5	48.4	1.621	1.624	(110)
74.8	37.4	34	1.473	1.477	(103)
79.2	39.6	6.4	1.403	1.407	(200)
81.2	40.6	27.2	1.374	1.378	(112)
82.6	41.3	13.8	1.355	1.358	(201)
$a = 3.239^\circ \text{A}$			$c = 5.204^\circ \text{A}$		

وجد أن قيم ثابت الشبكة البلورية المحسوبة تكون قريبة من قيم ثابت الشبكة للطاقة المرجعية (36-1451).

5-1-2- ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

• بعض خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2

هو مركب بلوري أبيض اللون، يمتلك ثلاث بنى بلورية هي رباعية نوعي anatase و rutile ومعينية قائمة نوع brookite. يبين الشكل (4) البنى البلورية المختلفة لثنائي أكسيد التيتانيوم.

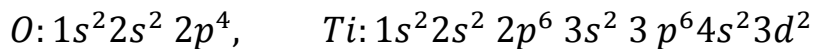


الشكل (4) البنى البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم.

يتبلور كل من Anatase و Rutile وفق البنية البلورية الرباعية التي تحتوي على 12 ذرات بوحدة الخلية على الترتيب. في كلا البنيتين تحاط كل ذرة Ti بست ذرات أكسجين O وتحاط كل ذرة أكسجين O بثلاث ذرات Ti للحصول على ثماني السطوح TiO_6 [19].

تتشكل عصابة التكافؤ من المدارات $2p$ للأكسجين بينما تتكون عصابة الناقلية من المدارات $3d$ للتيتانيوم [20].

يكون التوزيع الإلكتروني لكل من ذرتي التيتانيوم والأكسجين على النحو الآتي:



يبين الجدول (4) أهم الخصائص الأساسية لثنائي أكسيد التيتانيوم [21].

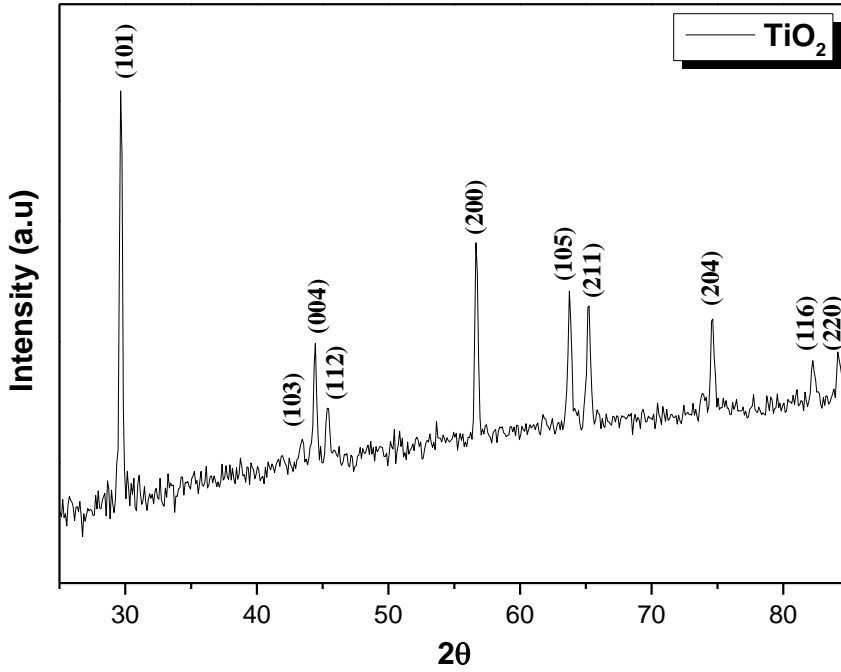
الجدول (4)

TiO ₂	الخصائص
79.866	الكتلة المولية (g/mol)
3.78	الكثافة (g/cm ³)
1843	نقطة الانصهار (°C)
2972	نقطة الغليان (°C)

• الخصائص البنيوية لثنائي أكسيد التيتانيوم Anatase:

يبين الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم المستخدم في

تحضير المركب ZnTiO₃.



الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم.

بمقارنة طيف الانعراج الموضح في الشكل (5) مع البطاقة المرجعية (21 – 1272) في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لثنائي أكسيد التيتانيوم وكانت على النحو الآتي: (101) (103) (004) (112) (200) (105) (211) (204) (116) (220). تبين أن ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي إلى المجموعة الفراغية ($I4_1\amd$) وثابت الشبكة البلورية المرجعية له $c=9.513^\circ A$ و $a=b=3.785^\circ A$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم بالاستفادة من قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة (1)، وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية الرباعية التي تعطى بالعلاقة [18]:

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

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لثنائي أكسيد التيتانيوم: $a=b=3.770^\circ A$

و $c=9.435^{\circ}A$.

يبين الجدول (5) قيم كلا من $2\theta^{\circ}$ و d_{cal} و d_{card} وقرائن ملر TiO_2 .

الجدول (5)

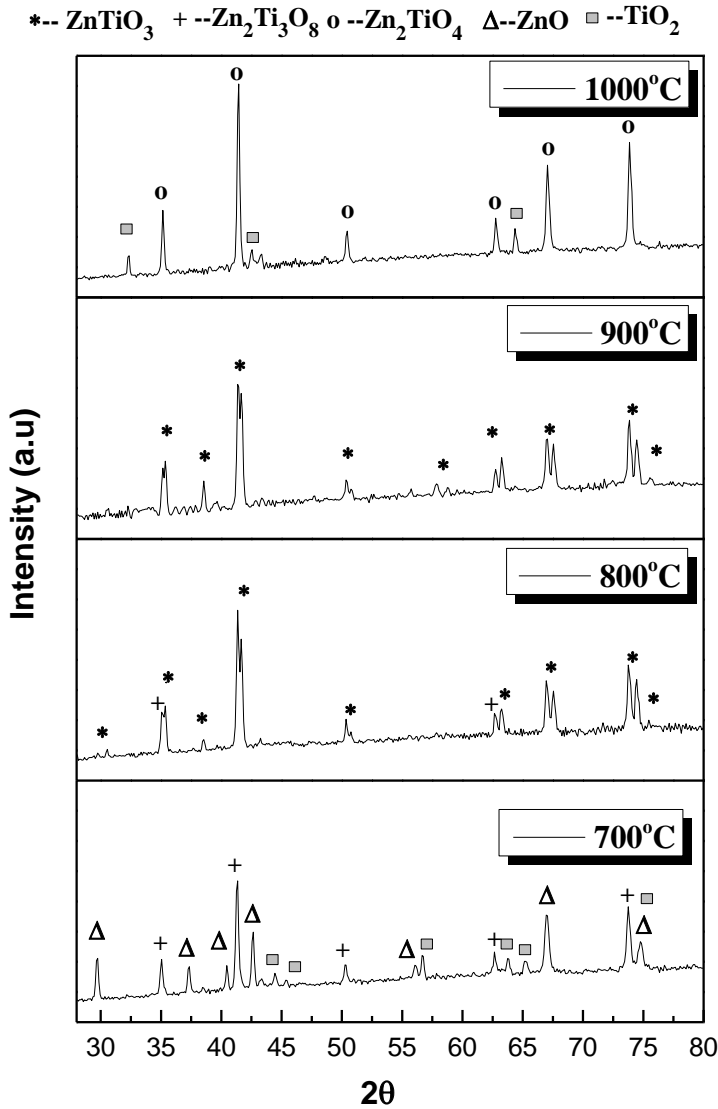
$2\theta^{\circ}$	θ°	Int%	$d_{cal}(A^{\circ})$	$d_{card}(A^{\circ})$	(hkl)
29.67	14.835	100	3.492	3.519	(101)
43.4	21.7	4.7	2.419	2.430	(103)
44.43	22.215	20.2	2.366	2.377	(004)
45.37	22.685	9.3	2.319	2.331	(112)
56.68	28.34	25.4	1.884	1.891	(200)
63.77	31.885	15.5	1.693	1.699	(105)
65.22	32.61	13.7	1.660	1.666	(211)
74.63	37.315	9.4	1.475	1.480	(204)
82.25	41.125	3.8	1.360	1.364	(116)
84.24	42.12	3.8	1.334	1.337	(220)
a = b = 3.770 A^o			c = 9.435 A^o		

نلاحظ أن القيم المحسوبة لثوابت الشبكة البلورية تكون قريبة نسبياً من قيم ثوابت الشبكة البلورية في البطاقة المرجعية رقم (1272 - 21).

5-2 تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$:

تم تليدين العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة في المجال $(700 - 1000)^{\circ}C$ بخطوة $100^{\circ}C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$ باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية.

يبين الشكل (6) أطيايف انعراج الأشعة السينية لجملة الأكسيدين (ZnO, TiO_2) المدنة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (6) أطيف انعراج الأشعة السينية لجملة (ZnO, TiO_2) الملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

تمت مقارنة أطيف انعراج الأشعة السينية في الشكل (6) مع البطاقات المرجعية العائدة للأكاسيد الأولية ولمركبات جملة الأكسجين (ZnO, TiO_2) .

يتبين من الشكل (6) أنه عند درجة الحرارة $700^\circ C$ فإن أغلب القمم تعود إلى الأكاسيد

الأولية ZnO و TiO_2 . كما لوحظ ظهور بعض القمم التي تعود للمركب $Zn_2Ti_3O_8$ الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية. تم تحديد قرائن ميلر لهذا المركب بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم (0500 – 38) في بنك المعلومات *JCPDS* وكانت على النحو الآتي: (440)(422)(400)(311)(220).

كما تم حساب ثابت الشبكة البلورية لهذه البنية باستخدام العلاقة [22]:

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

تبين أن ثابت الشبكة البلورية يساوي $a = 8.408^\circ A$.

يعد $Zn_2Ti_3O_8$ طور مكعبي منخفض درجة الحرارة من $ZnTiO_3$ [24][23][9].

عند زيادة درجة حرارة تليدين العينة من $700^\circ C$ إلى $800^\circ C$ بدأ تشكل المركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي. نلاحظ من الشكل (6) وجود قمتين متقاربتين أحدهما يعود للطور $ZnTiO_3$ المكعبي والأخرى إلى الطور $ZnTiO_3$ السداسي بعد أن تمت مقارنة أطياف الانعراج مع البطاقات المرجعية رقم (0190-39) و (1500-26) على الترتيب [26][25][6].

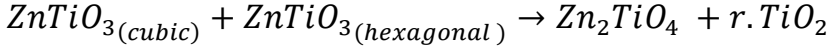
يمكن القول أنه تم الحصول على المركب $ZnTiO_3$ عند درجة $800^\circ C$ بطوريه المكعبي والسداسي.

تبين وجود بعض القمم التي تعود للطور المكعبي $Zn_2Ti_3O_8$ عند الزوايا ($35.060^\circ - 62.656^\circ$) ولكن بشدات منخفضة. لم يلاحظ من الشكل (6) وجود أية قمم تعود إلى الأكاسيد الأولية.

وبغاية الحصول على المركب $ZnTiO_3$ بدون وجود مركبات أخرى تمت زيادة درجة الحرارة إلى $900^\circ C$ ، حيث لوحظ عند هذه الدرجة استقرار المركب $ZnTiO_3$ بطورين مكعبي وسداسي. لذا يمكن القول أن هذه الدرجة هي الدرجة الأفضل التي تم عندها اصطناع المركب $ZnTiO_3$.

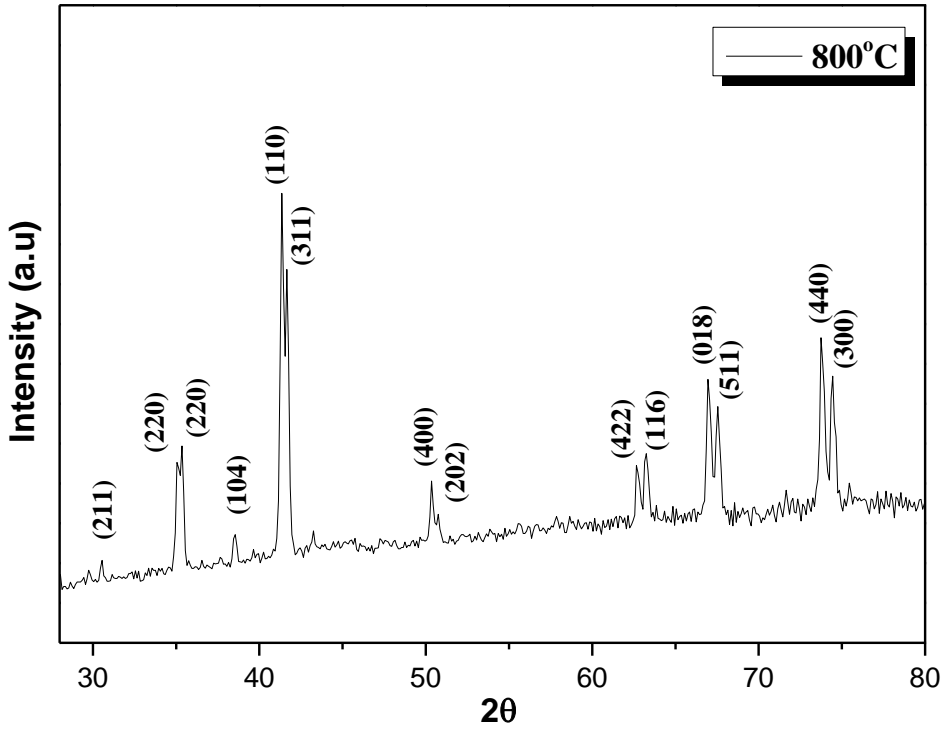
عند زيادة درجة حرارة العينة إلى $1000^\circ C$ حدث تحول طوري من المركب $ZnTiO_3$

إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم الذي يتبلور وفق البنية الرباعية نوع rutile، وفق المعادلة [6][25]:



3-5- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnTiO_3$:

يبين الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب الملدن عند درجة $800^\circ C$.



الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب الملدن عند درجة $800^\circ C$.

نلاحظ من الشكل (7) بعد المقارنة مع البطاقات المرجعية (0190 – 39) و (26 – 1500) في بنك المعلومات JCPDS العائدة للمركب $ZnTiO_3$ وجود الطورين المكعبي والسداسي. تم تحديد قرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية المكعبية وكانت على النحو الآتي: (211)(440) (220) (311) (400) (511).

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ المعطى بالمعادلة (1)، ثم تم تعيين قيم ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة (4). يبين الجدول (6) قيم 2θ من d_{card} و d_{cal} للمركب $ZnTiO_3$ المكعبي.

الجدول (6)

$2\theta^\circ$	$d_{cal} (^\circ A)$	$d_{card} (^\circ A)$	$a (^\circ A)$	(hkl)
30.552	3.394	3.429	8.312	(211)
35.354	2.945	2.972	8.328	(220)
41.660	2.604	2.534	8.638	(311)
50.357	2.102	2.101	8.406	(400)
67.555	1.608	1.617	8.357	(511)
73.748	1.490	1.485	8.429	(440)
$a = 8.412^\circ A$				

الجدول (6)

تختلف قيم d المحسوبة عن قيم البطاقة المرجعية نتيجة الانزياح الحاصل لقمم الانعراج والذي ينتج عن الجهاز المستخدم وعن الانفعال الشبكي. وجد أن القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية وهي $a = 8.412^\circ A$ تكون قريبة من القيمة في البطاقة المرجعية رقم (0190 – 39) والمساوية $a = 8.408^\circ A$.

كما تم تحديد قرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية السداسية وكانت على النحو الآتي: (300)(018)(116)(202)(110)(104).

تم أيضاً حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام المعادلة (1) ومن ثم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c بالاستفادة من

قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات d_{hkl} في حالة البنية البلورية السداسية بالعلاقة (2).

يبين الجدول (7) قيم كلاً من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} وقرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ السداسي.

الجدول (7)

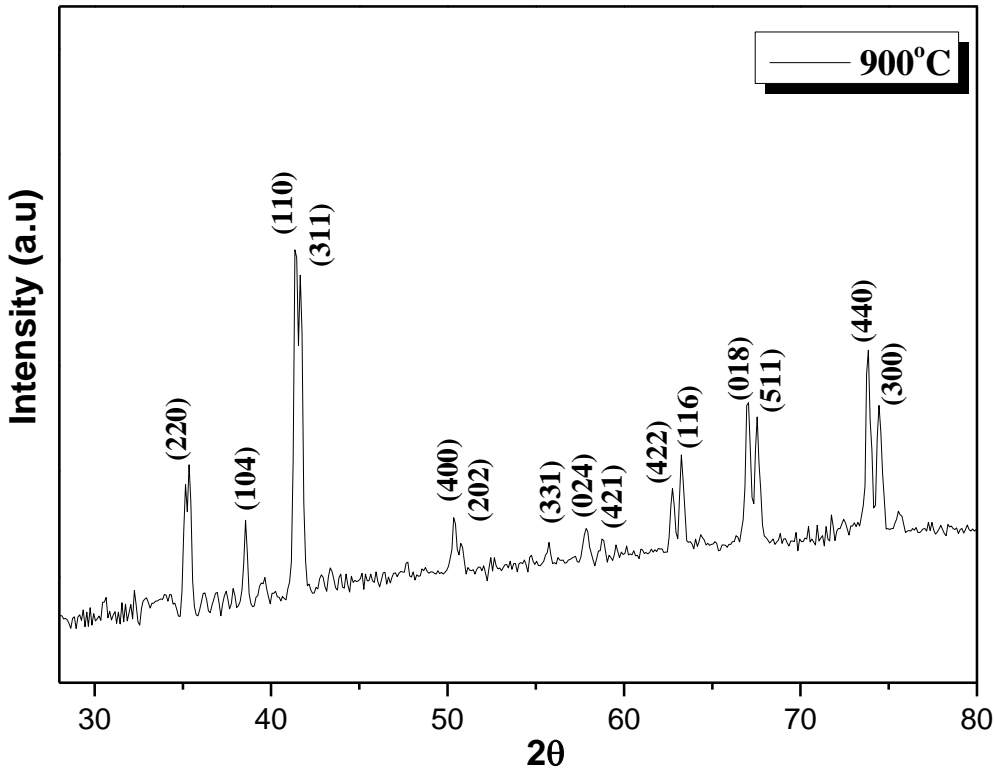
$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	(hkl)
38.56	2.71	2.709	-	13.730	(104)
41.362	2.533	2.539	5.065	-	(110)
50.755	2.089	2.087	-	12.909	(202)
63.249	1.706	1.715	-	13.784	(116)
66.96	1.623	1.621	-	13.948	(018)
74.454	1.480	1.478	5.121	-	(300)
$a = b = 5.093 \text{ Å}$			$c = 13.593 \text{ Å}$		

تمت مقارنة القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية (26-1500) ومع بعض الأعمال العلمية [27,28]. يبين الجدول (8) القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية المحسوبة ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية.

الجدول (8)

$\bar{c}(\text{Å})$	$\bar{b}(\text{Å})$	$\bar{a}(\text{Å})$	العمل العلمي
13.593	5.093	5.093	هذا العمل
13.92	5.078	5.078	26-1500 البطاقة
13.91	5.074	5.074	[27]
14.0234	5.1456	5.1456	[28]

يبين الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 900°C.



الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 900°C .

نلاحظ من الشكل (8) حدوث انزياح في مواقع قمم الانعراج باتجاه القيم التي تعود إلى المركب $ZnTiO_3$ ، بالإضافة إلى ظهور قمم جديدة تعود للطورين المكعبي والسداسي من هذا المركب عند الزوايا (55.749° - 57.865° - 58.782°). لم يلاحظ من الشكل (8) وجود أية قمم تعود إلى الأكاسيد الأولية أو للمركب $Zn_2Ti_3O_8$ وبالتالي يمكن القول أن هذه الدرجة هي الأمثل للحصول على المركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي.

يبين الجدول (9) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cat} و d_{card} للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية المكعبية.

الجدول (9)

$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	(hkl)
35.368	2.943	2.972	8.325	(220)
41.66	2.514	2.534	8.339	(311)
50.363	2.101	2.101	8.406	(400)
55.749	1.912	1.928	8.336	(331)
58.782	1.822	1.834	8.349	(421)
62.756	1.717	1.715	8.413	(422)
67.55	1.608	1.617	8.357	(511)
73.859	1.488	1.485	8.418	(440)
$a = 8.368 \text{ Å}$				

بعد أن تم حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية وجد أنها قريبة من تلك التي للبطاقة المرجعية رقم (39-0190).

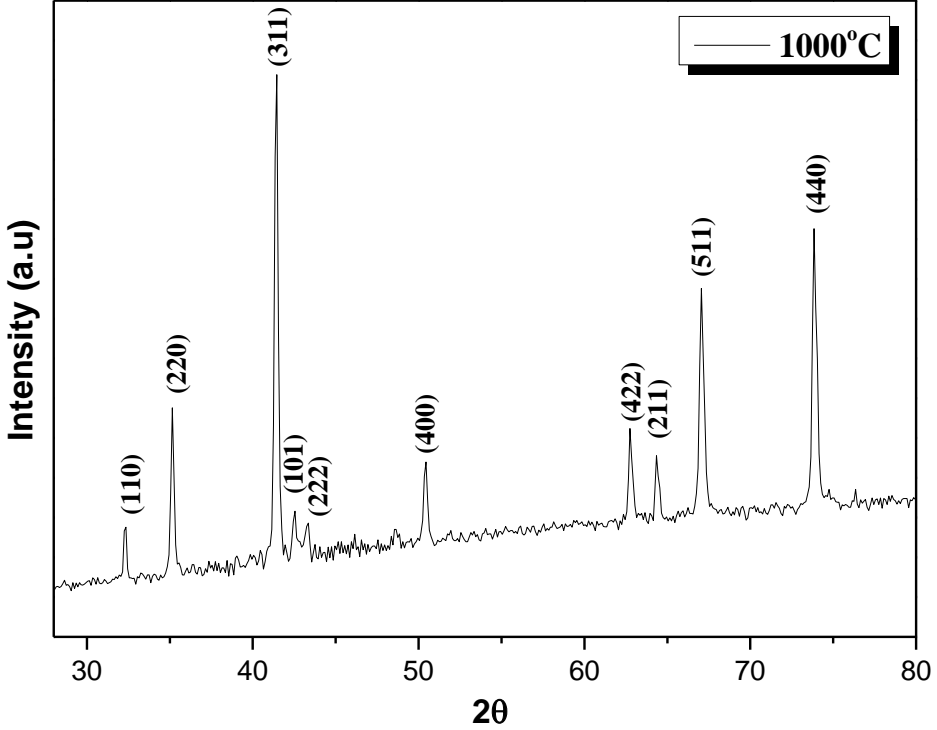
يبين الجدول (10) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية السداسية.

الجدول (10)

$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	(hkl)
38.54	2.710	2.728	-	13.737	(104)
41.358	2.533	2.539	5.066	-	(110)
50.749	2.087	2.096	-	12.918	(202)
57.865	1.849	1.859	-	13.564	(024)
63.273	1.705	1.712	-	13.775	(116)
66.98	1.621	1.618	-	13.944	(018)
74.46	1.478	1.465	5.121	-	(300)
$a = b = 5.094 \text{ Å}$			$c = 13.588 \text{ Å}$		

تم حساب القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية وتبين أنها قريبة نسبيا من ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة في البطاقة المرجعية (1500 – 26).

يبين الشكل (9) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (9) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 1000°C.

نلاحظ من الشكل (9) أنه حدث تحول طوري من المركب $ZnTiO_3$ إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم rutile. كانت قرائن ميلر للمركب Zn_2TiO_4 على النحو الآتي: (440)(511)(422)(400)(222)(311)(220) وقرائن ميلر لثنائي أكسيد التيتانيوم rutile كانت على النحو الآتي: (211)(101)(110).

تم حساب ثابت الشبكة البلورية للمركب Zn_2TiO_4 باستخدام العلاقة (4) وتبين أن قيمته تساوي $a = 8.402 \text{ \AA}$.

يبين الجدول (11) قيم كلاً من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} للمركب Zn_2TiO_4 الذي يتبلور وفق بنية مكعبية.

الجدول (11)

$2\theta^\circ$	<i>Int</i> %	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	(<i>hkl</i>)
35.155	39.1	2.961	2.985	8.377	(220)
41.425	100	2.528	2.545	8.388	(311)
43.270	6.1	2.425	2.437	8.404	(222)
50.420	13.8	2.099	2.110	8.400	(400)
62.795	12.3	1.716	1.723	8.411	(422)
67.073	28.5	1.618	1.625	8.413	(511)
73.88	31.8	1.488	1.492	8.419	(440)
$a = 8.402 \text{ Å}$					

تتنمي البنية المكعبية للمركب Zn_2TiO_4 إلى مجموعة التناظر الفراغية Fd_3m .

يبين الجدول (12) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية للمركب Zn_2TiO_4 مع البطاقة المرجعية والعمل العلمي [28].

الجدول (12)

$\bar{a} (\text{Å})$	العمل العلمي
8.402	هذا العمل
8.456	البطاقة المرجعية
8.48	العمل العلمي [28]

3-5- حساب حجم الحبيبات والانفعال للمركب $ZnTiO_3$ المملدن عند درجة $900^{\circ}C$:

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال للمركب $ZnTiO_3$ المملدن عند درجة $900^{\circ}C$ كونها درجة الحرارة الأمثل للحصول طور نقي مكعبي وسداسي فقط للمركب باستخدام طريقة ويلمسون- هول *Williamson-Hall* بالعلاقة الآتية [29]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (5)$$

حيث λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ : زاوية براغ و k : ثابت يساوي الواحد تقريباً.

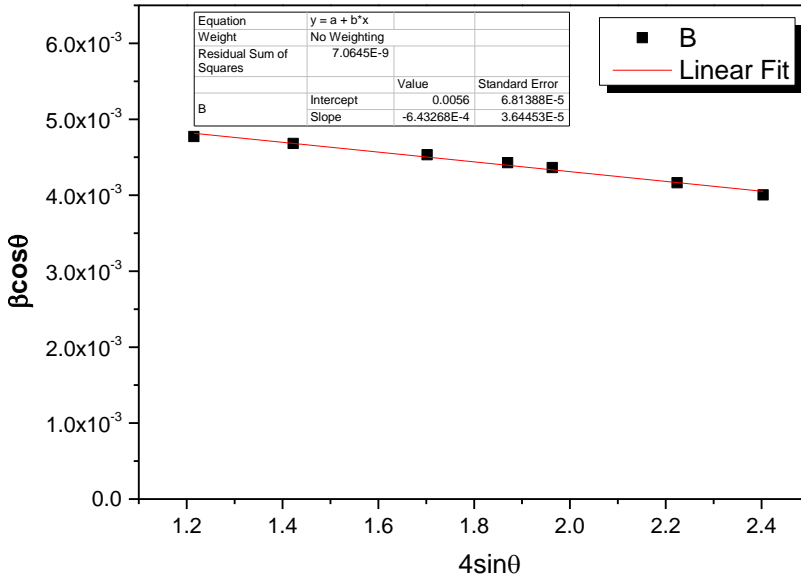
β : العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (5) على النحو الآتي:

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (6)$$

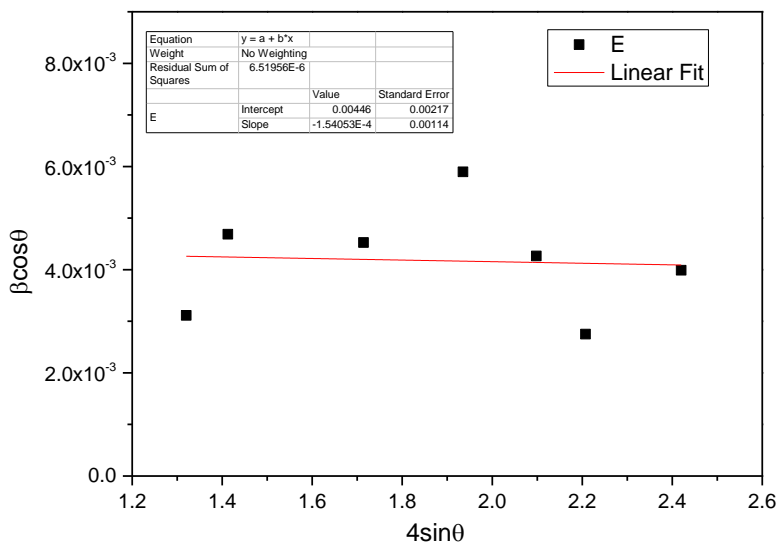
يمكن أن تستخدم المعادلة (6) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$.

يبين الشكل (10) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب $ZnTiO_3$ المحضر بطوره المكعبي.



الشكل (10) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnTiO_3$ الملائن عند الدرجة $900^\circ C$ بطوره المكعبي.

يبين الشكل (11) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnTiO_3$ المحضر بطوره السداسي.



الشكل (11) تغيرات $\beta\cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$ للمركب $ZnTiO_3$ الملدن عند الدرجة $900^\circ C$ بطوره السداسي.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات في الشكلين (10) و(11) لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta\cos\theta$. يبين الجدول (13) قيم كل من حجم الحبيبات D والانفعال ϵ للمركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي.

الجدول (13)

$\varepsilon \times 10^{-4}$	$D (nm)$	المركب $ZnTiO_3$
-6.43	32	الطور المكعبي
-1.54	40	الطور السداسي

نلاحظ أن حجم حبيبات الطور السداسي أكبر والانفعال له أقل كونه المستقر أكثر عند درجة الحرارة هذه.

6- الاستنتاجات:

1. تم اصطناع المركب $ZnTiO_3$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب (تفاعل الحالة الصلبة) ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.
2. بينت نتائج XRD أن أكسيد الزنك ZnO يتبلور وفق البنية السداسية نوع wurtzite وينتمي للمجموعة الفراغية $p6_3mc$ بينما يتبلور أكسيد التيتانيوم وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي الى المجموعة الفراغية $(I4_1|amd)$.
3. لم يلاحظ وجود أطوار تعود للأكاسيد الأولية ZnO, TiO_2 وهذا يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnTiO_3$ عند درجة حرارة 900 C° لمدة 6 ساعات وهي درجة الحرارة المثلى للاصطناع.
4. أظهرت النتائج انه لم يتم الحصول على طور وحيد للمركب $ZnTiO_3$ وإنما توجد الطورين المكعبي والسداسي معاً.
5. حدث تحول طوري للمركب $ZnTiO_3$ عند درجة حرارة 1000 C° الى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم rutile- TiO_2 .
6. وجد ان حجم الحبيبات للطور السداسي للمركب $ZnTiO_3$ أكبر والانفعال أقل

منه للمركب بطوره المكعبي.

7- التوصيات:

1. دراسة نسب الاستبدال الأخرى على تشكل مركبات أخرى للجلمة.
2. دراسة الخصائص الكهربائية للمركبات الناتجة.

8- المراجع:

- [1] Zeer, G. M, Zelenkova, E. G, Nikolaeva, N. S, Zharkov, S. M, Abkaryan, A. K, & Mikheev, A. A. (2018). Microstructure and phase composition of the two-phase ceramic synthesized from titanium oxide and zinc oxide. **Science of Sintering**, 50(2).
- [2] Ameta, R, & Ameta, S. C. (2016). **Photocatalysis principles and applications**. Crc Press.
- [3] Akgul, G, Akgul, F. A, Attenkofer, K, & Winterer, M. (2013). Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis **Journal of Alloys and Compounds**, 554, 177-181
- [4] Zou, X, Dong, X Wang, L, Ma, H, Zhang, X, & Zhang, X. (2014). Preparation of Ni doped ZnO-TiO₂ composites and their enhanced photocatalytic activity. **International Journal of Photoenergy**, 2014,
- [5] Mebrek, A, Alleg, S, Benayache, S, & Benabdeslem, M. (2018). Preparation and characterization of spinel type Zn₂TiO₄ nanocomposite. **Ceramics International**, 44(9), 10921-10928.
- [6] Wattana wikkam, C., & Pecharapa, W. (2016). Sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic activity of perovskite ZnTiO₃ nanopowders. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, 63(10), 1663-1667.
- [7] Surendar, T, Kumar, S, & Shanker, V, (2014). Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO₃ nanoparticles synthesized via modified sol-gel method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 16(2), 728-735.
- [8] Iordanova, R, Bachvarova-Nedelcheva, A, Dimitriev, Y., & Iliev, T. (2011). Mechanochemical synthesis and photocatalytic properties of zinc titanates. **Bulgarian Chemical Communications**, 43, 378-382..
- [9] Liu, Z, Zhou, D., Gong, S., & Li, H. (2009). Studies on a basic question of zinc titanates. **Journal of alloys and compounds**, 475(1-2), 840-84.

[10] West, A. R. (2014). **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons.

[11] Lei, S, Fan, H., Ren, X., Fang, J, Ma, L, & Liu, Z. (2017). Novel sintering and band gap engineering of ZnTiO₃ ceramics with excellent microwave dielectric properties. **Journal of Materials Chemistry C**, 5(16), 4040-4047.

[12] - Smart, L. E., & Moore, E. A. (2012). **Solid state chemistry: an introduction**. CRC press.

[13] - Espitia, P.J.P., Soares, N.D.F.F., Coimbra, J.S.D.R., de Andrade, N.J., Cruz, R.S. and Medeiros, E.A.A., 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and bioprocess technology**, 5(5), pp.1447-1464.

[14] - Vaseem, M., Umar, A. and Hahn, Y.B., 2010. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. Metal oxide nanostructures and their applications, 5(1), pp.10-20

[15] Klingshirn, C. (2007). ZnO: From basics towards applications. **physica status solidi (b)**, 244(9), 3027-3073.

[16] Hussain, S. (2008). Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO.

[17] - أحمد، نعيمة، سليمان، محمد. (2005)، علم البلورات والاشعة السينية .

[18] - Upadhyay, G.K, Rajput, J.K., Pathak, T.K., Kumar, V. and Purohit, L.P., 2019. Synthesis of ZnO: TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light. Vacuum, 160, pp.154-163.

- [19] - Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. ***Physical review B***, 51(19), 13023.
- [20] Perenlei, G. (2015). *Energy band engineering of complex metal oxides* (**Doctoral dissertation, Queensland University of Technology**)
- [21] - Akakuru, O. U., Iqbal, Z. M., & Wu, A. (2020). TiO₂ nanoparticles: properties and applications. *TiO₂ Nanoparticles: **Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine***, 1-66.
- [22] Tavakoli-Azar, T., Mahjoub, A. R., Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., & Sadr, M. H. (2020). Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO₃ through ZnTiO₃@ S nanocomposites for degradation of Crystal violet and Rhodamine B pollutants under sunlight. ***Inorganic Chemistry Communications***, 119, 108091.
- [23] - Methakeso O., Choopun, S., Wongratan aphisana, D., Phadungthitidhada, S., & Gardchareon, 2015, Temperature effect on Zn₂Ti₃O₈ phase formation by ***thermal oxidation technique***.
- [24] - Ghanbarnezhad, S., Nemati, A., & Abolfazli, M. (2013). Effect of calcination temperatures on synthesis of zinc titanate nano-crystal powders via combustion technique. ***Int. J. Engine. Adv. Technol.***, 2.3.
- [25] -Wattanawikkam, C., & Pecharapa, W. (2015, May). Optical, dielectric and photocatalytic properties of perovskite ZnTiO₃ nanoparticle synthesized by sonochemical process. In 2015 **Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric**

(ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM) (pp. 280-283).

[26] - Kong, J. Z., Li, A. D., Zhai, H. F., Li, H., Yan, Q. Y., Ma, J., & Wu, D. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders. **Journal of hazardous materials**, 171(1-3), 918-923 .

[27] - Abirami, R., Senthil, T. S., Keerthana, S. P., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Pannipara, M., & Al-Sehemi, A. G. (2021). An approach to enhance the photocatalytic activity of ZnTiO₃. **Ceramics International**, 47(13), 18122-18131.

[28] - Lei, S., Fan, H., Ren, X., Fang, J., Ma, L., & Liu, Z. (2017). Novel sintering and band gap engineering of ZnTiO₃ ceramics with excellent microwave dielectric properties. **Journal of Materials Chemistry C**, 5(16), 4040-4047.

[29] Abaira, R., Dammak, T., Matoussi, A., & Younes, A. (2016). Structural and optical properties of zinc oxide doped by V₂O₅ synthesized by solid-state reaction. **Superlattices and Microstructures**, 91, 365-374.

