مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (35) العدد (3) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (35) No. (3) 2013

تحديد عامل التركيب البنيوي للمركب كوبالت زنك فرايت وتيتنات الباريوم باستخدام XRD

رواء سليم*
الدكتور بدر الأعرج**
الدكتور لؤي محمد***

(تاريخ الإيداع 2 / 7 / 2013. قُبِل للنشر في 24 / 9 /2013)

□ ملخّص □

تم تحضير المركب $(1-x)Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4/(x)BaTiO_3$ (x = 0 , 0.25 , 0.75 , 1) المكون من طور فرايت (كوبالت – زنك) وطور تيتنات الباريوم بالطريقة السيراميكية المألوفة. وبعد ذلك أخذ طيف حيود أشعة – X لهذه العينة . ولإيجاد الشدات **النسبية** لخطوط XRD تم تحديد البارامترات التالية:عامل التعددية P ، عامل استقطاب لورنتس L_P ، عامل الامتصاص للعينة $A(\theta)$ ، وعامل الاهتزاز الحراري TF، ومن ثم حساب عامل التركيب البنيوي F_{hkl} .

الكلمات المفتاحية : المركب $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4 - BaTiO_3$, حيود أشعة – X , عامل التركيب البنيوي F_{hkl}, عامل التعددية P , عامل استقطاب لورنتس L_P .

* طالبة ماجستير – الجسم الصلب – قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– سورية.
** أستاذ – قسم الفيزياء – كلية العلوم– جامعة تشرين– سورية.
*** أستاذ مساعد – قسم الفيزياء – كلية العلوم– جامعة تشرين– سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (35) العدد (3) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (35) No. (3) 2013

Determination of the Structure Factor of CoZn-Ferrite and Barium Titanate Using XRD

Rawa.a Sleem[*]
Dr. Badr Alaraj[**]
Dr. Louai Mohammad[***]

(Received 2 / 7 / 2013. Accepted 24 / 9 /2013)

□ ABSTRACT □

System (1-x)$Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$/(x) $BaTiO_3$ (x = 0 , 0.25 , 0.75 , 1) were prepared by general ceramic method which consists of ferrite phase and barium titanate phase. Then , the X-ray diffraction patterns were taken for this sample. To determine the XRD- relative intensity, the following parameters should be estimated : multiplicity factor P, Lorentz-polarization factor L_P, absorption factor $A(\theta)$ and temperature vibration factor TF. After that, the structure factor F_{hkl} was calculated .

Keywords: $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ - $BaTiO_3$ composite ; X-ray diffraction; the structure factor F_{hkl}; multiplicity factor P; Lorentz-polarization factor L_P.

[*] **Postgraduate Student. at Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.**
[**] **Professor at Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.**
[***] **Associate Professor at Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.**

مقدمة :

كما هو معروف في علم البلورات وحيود أشعة – X تسهم العوامل الآتية في شدة الأشعة المنعكسة عن المستوي البلوري : عامل البنية، عامل استقطاب لورنتس، عامل التعددية للمستوي البلوري، عامل الامتصاص وعامل الاهتزاز الحراري للبلورة، وثابت الجهاز K_0 لأنبوب أشعة – X [1, 2].

ينتج عامل التركيب عن ثلاثة أنواع من تشتت الأشعة السينية الواردة على بلورة ما هي : التشتت عن الالكترونات – التشتت عن الذرة – التشتت عن البلورة (التشتت عن ذرات وحدة الخلية) [3].

يتبلور الفرايت في ثلاثة أنماط رئيسة هي: بنية السبينل – بنية الجارنيت – البنية السداسية.

بنية السبينل : عبارة عن بنية مكعبية من النمط FCC مؤلفة من أيونات الأوكسجين تحتوي ضمنها على 96 موقعاً بينياً في وحدة الخلية المكعبية. تتوزع هذه المواقع البينية على 64 موقعاً رباعياً يكون مشغولاً منها فقط 8 جزيئات ، و32 موقعاً ثمانياً يكون مشغولاً فقط بـ 16 جزيئة ، أي أن 24 موقعاً مشغولاً من المواقع 96 البينية [3,5]

- **شدة خط الانعكاس I_{hkl}**

تتحلل شدة أشعة – X المنعكسة عن المستوي البلوري (hkl) إلى العوامل الآتية [1,3,6]:

$$I_{hkl} = K_0 \cdot |F|^2 \cdot P \cdot L_P \cdot A(\theta) \cdot TF(\theta) \cdot \frac{V_{ph}}{v_{cell}} \qquad (1)$$

حيث $|F|^2$ عامل التركيب البنيوي، P عامل التعددية أي يمثل عدد المستويات البلورية التي لها نفس المسافة الفاصلة d في البلورة [1, 9].

$$L_P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos\theta} \qquad (2)$$

حيث: L_p عامل استقطاب لورنتس ، θ زاوية براغ ،A(θ)– عامل الامتصاص ويؤدي دوراً بارزاً عند الورود المائل (مسار طويل)، وعند الزوايا الصغيرة، TF–عامل الحرارة ويصف تأثير الحركة الحرارية على شدة الانعكاس . وقد لوحظ تجريبياً مع زيادة درجة الحرارة تتناقص شدة الانعكاس .وتؤدي الاهتزازات الحرارية غير الدورية لمكونات الشبكة إلى تشتت غير مرن لأشعة – X ، ويتناسب هذا العامل عكسا مع معامل الامتصاص الخطي μ للعينة،V_{ph} –حجم الطور المدروس من العينة، v_{cell} – حجم وحدة الخلية.

$$TF(\theta) = \exp[-B(T)(\sin\theta/\lambda)^2]$$

$$B(T) = 4\pi^2 < u >^2 \qquad (3)$$

حيث λ طول موجة أشعة – X ؛ $B(T)=8\pi^2 <u>^2$ معامل Debye–Waller ، <u> يمثل متوسط انزياح الذرات المهتزة في البلورة [3].

- **عامل التركيب البنيوي $|F_{hkl}|^2$ –Structure factor :**

يعرّف عامل التركيب كما في العلاقة التالية :

$$F = \frac{\text{سعة الموجة المتشتتة عن جميع ذرات وحدة الخلية}}{\text{سعة الموجة المتشتتة عن الكترون ما}}$$

ولحساب عامل التركيب ينبغي معرفة عامل التشتت الذري f (عامل الشكل) [1]:

$$f = \frac{\text{سعة الموجة المتشتتة عن ذرة واحدة}}{\text{سعة الموجة المتشتتة عن الكترون ما}}$$

يعطى f بالصيغة الآتية :

$$f = \sum_i f_i e^{-B.\left(\frac{Sin\ \theta}{\lambda}\right)^2} + c$$

يبين الجدول1 معاملات عامل التعددية للأنظمة البلورية [7] .

جدول 1: يتضمن قيم عامل التعددية P لمستويات البلورية حسب قرائن ميلر.

Cubic		hkl	hhl	hk0	hh0	hhh	h00
	P	48*	24	24*	12	8	6
Hexagonal		hk.l	hh.l	h0.l	hk.0	hh.0	h0.0
	P	24*	12*	12*	12*	6	6
Tetragonal		hkl	hhl	h0l	hk0	hh0	h00
	P	16*	8	8	8*	4	4
Orthorhombic		hkl	hk0	h0l	0kl	h00	0k0
	P	8	4	4	4	2	2
Monoclinic		hkl	h0l	0k0			
	P	4	2	2			
Triclinic		hkl					
	P	2					

أهمية البحث وأهدافه:

إن أهم كمية يمكن استنتاجها من قياسات شدة أشعة الحيود هي القيمة العددية لمعامل التركيب Structure factor – $|F_{hkl}|$.والتناسب بين هذا العامل وشدة الأشعة المقيسة هي كالأتي

$|F| \propto \sqrt{I}$. ومن مخطط حيود أشعة – X نأخذ النسبة بين شدتي خطي انعكاس بحيث يتحقق الشرط التالي لقرائن ميلر:

h+k+l=even , أي المجموع يساوي عدداً زوجيّاً .

ويمكن حسابها نظريّاً بمعرفة أوضاع الذرات في الوحدة البنائية للبلورة . ومعاملات التركيب هذه هي أيضاً التي تستخدم في حساب خرائط الكثافة الالكترونية التي يمكن منها تعين أماكن الذرات في البلورة .

طرائق البحث ومواده:

حضر مركب الفرايت $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ باستخدام الطريقة السيراميكية، وذلك بخلط أكاسيد عالية النقاوة من CoO , ZnO , Fe_2O_3 بالنسبة المولية المطلوبة . وبالطريقة نفسها تمّ تحضير مركب تيتنات الباريوم من

الأكسيدين : BaO و TiO_2 . تخلط الأكاسيد جيدا" و تطحن إلى درجة عالية من النعومة . وبعد ذلك ، يضاف إليها ماء مقطر ثم توضع على خلاط مغناطيسي لمدة أربع ساعات ثم تجفف وتطحن مرة ثانية . توضع في جفنة خاصة ومن ثم تسخن المساحيق بشكل أولي في الفرن عند الدرجة 900 °C لمدة أربع ساعات . ولتشكيل Composite أخذت نسب مئوية 25% , 75% من كلا الطورين ثم خلط بعضها مع بعضها الآخر وطحنت جيداً ثم وضعت في الفرن للتسخين الأولي عند الدرجة 900 °C لمدة أربع ساعات . وبعد ذلك وضعت المساحيق الناتجة في الفرن عند الدرجة 1100°C لمدة أربع ساعات للتسخين النهائي ثم تركت لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل هبوط 80° C / h.لاختبار تشكل الطورين أخذت أطياف الحيود للعينات المحضرة باستخدام

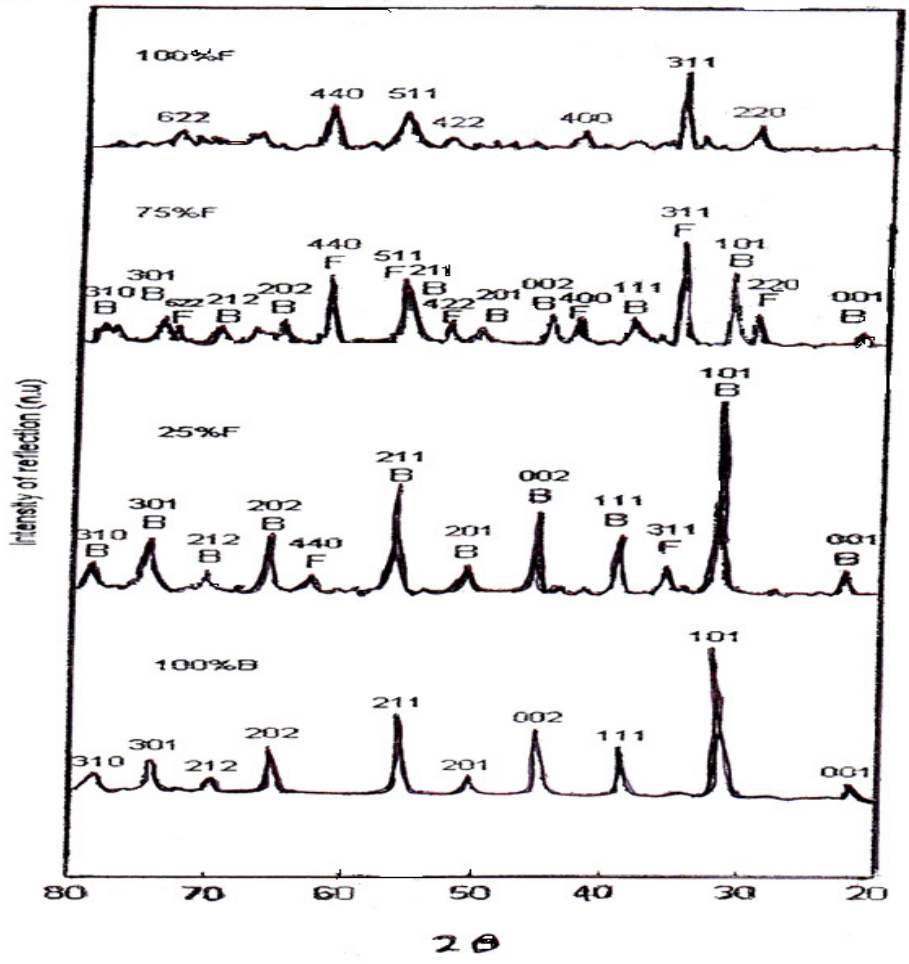
جهاز الحيود **X-ray diffractometer** **XMD 300**

الذي يعمل بإشعاع (λ =**0.1541 nm**) Cu_{k_α} .

النتائج والمناقشة:

1- أطياف الحيود

يبين الشكل 1 أطياف الحيود للعينات المحضرة . ونلاحظ في أطياف الحيود لـ Composite وجود طور الفرايت وطور تيتنات الباريوم [8].



الشكل 1:نماذج الحيود composite لـ (شدة خطوط الانعكاس بدلالة ضعف زاوية الحيود)

باستخدام قانون براغ التالي تم إيجاد المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} للنظام المكعبي والنظام رباعي الزوايا حيث h , k و l قرائن ميلر. ويعبّر عن الشدة بإرتفاعها.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad ;n = 1$$

وتم تحديد قرائن ميلر الموافقة لكل قيمة لـ d_{hkl} باستخدام بطاقات المعايير الأمريكية لاختبار المواد ASTM [9]. حدّد P من الجدول 1 حسب قرائن ميلر في نموذج الحيود، وعامل استقطاب لورنتس من العلاقة (2) وفق الزاوية المقابلة لكل خط انعكاس.

ويحسب معامل التركيب النسبي $|F_{hkl}|$ باستخدام الشدة النسبية كالأتي :

$$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}} = \frac{|F_{hkl}|^2 . p_{hkl} . Lp_{hkl}}{|F_{hkl}|^2 . p_{hkl} . Lp_{hkl}} \qquad (6)$$

تم ايجاد شدة خط الانعكاس والمسافة بين المستويات البلورية لطور الفرايت وطور تيتنات الباريوم من نماذج الحيود شكل 1، ودوّنت النتائج في الجدول 2.

جدول 2 :يحتوي على قيم ، زاوية براغ، قرائن ميلر,المسافة البلورية، شدة خط الانعكاس ، عامل التعددية وعامل استقطاب لورنتس L_P لطورالفرايت وتيتنات الباريوم النقيين.

CoZn – ferrite phase					
2θ	(hkl)	d (Å)	I	P	L_P
30	220	2.97	15	12	27.45
42.50	400	2.12	10	6	12.63
62.50	440	1.48	27	12	5.27
52.5	422	1.74	7	24	7.83
$BaTiO_3$ phase					
44.95	002	2.015	43	2	11.11
65.7	202	1.42	32	8	4.73

وتحسب الشدة النسبية ومعامل التركيب النسبي بين خطي انعكاس في طور الفرايت وطور تيتنات الباريوم من العلاقة (6).وسجلت النتائج في الجدول3.

جدول3: يحتوي على قيم الشدة النسبية ومعامل التركيب النسبي لطورالفرايت وتيتنات الباريوم النقيين.

CoZn – ferrite phase		
(hkl)	I_{hkl} / $I_{h'k'l'}$	$\frac{\lvert F_{hkl}\rvert^2}{\lvert F_{h'k'l'}\rvert^2}$
220/400	1. 5	0.345
220/440	0.5	0.096
400/422	1.4	3.5
$BaTiO_3$ phase		
002 /202	1.34	2.31

وباستخدام العلاقة (7) تم تحديد نسبة طور الفرايت C_F بالنسبة إلى طور تيتنات الباريوم من النسبة بين خط انعكاس الفرايت F(311) إلى خط انعكاس B(211) تيتنات الباريوم عند العينة 25%F وذلك وفق العلاقة الآتية:

$$C_F=\frac{100}{1+K\frac{I_B}{I_F}} \qquad (7)$$

حيث K=1.33 ثابت معايرة جهاز XRD [10,11].

جدول4: يحتوي على نسبة طور الفرايت بالنسبة إلى طور تيتنات الباريوم,وشدة خطي الانعكاس , (311) (211)لكل من الفرايت وتيتنات الباريوم للعينة 25%F.

I_B	I_F	C_F %
16	4	16

وبالتالي تكون نسبة تيتنات الباريوم C_B= 84% .

الاستنتاجات والتوصيات :

1- يأخذ عامل التعددية للمستويات البلورية للفرايت وتيتنات الباريوم قيماً بين 24 – 2 ، ويعبر عن المستويات التي تسهم في الانعكاس في الموضع نفسه أو المكان .

2- يؤثر عامل استقطاب لورنتس في إضعاف الشدة حتى بلوغ الزاوية $2\Theta = 50^\circ$ أي تناسب عكسي بين الشدة وهذا العامل ,وبعد هذه الزاوية ينعكس هذا السلوك , فمن أجل الفرايت وتيتنات الباريوم النقيين يأخذ قيماً: بين 27.45 – 5.27 ، 11.11 – 4.73 على الترتيب.

3- يتولد عامل البنية من تداخل الأمواج المشتتة عن نقاط وحدة الخلية . ويضعف هذا التداخل شدة الانعكاس حسب نوعه (بناء أو هدام) .ففي الفرايت النقي يأخذ قيماً في المجال

3.5–0.096 ،وعند تيتنات الباريوم يأخذ القيمة 2.31 .

4- وجدنا أن نسبة طور الفرايت بالنسبة إلى طور تيتنات الباريوم عند العينة 25%F هي C_F= 16 %, وبالتالي تكون نسبة تيتنات الباريوم 84%.

5- ويمكننا متابعة هذا العمل في دراسة وتحديد العامل الذري (عامل الشكل) [12].

المراجع:

[1] B.D.Cullity,1978 - , Elements of X-ray diffraction II Edition ,Addison-Wesley Pub.Co., ch.4.

[2] S.K.Chatterjee,1999 - "X-ray diffraction – its theory and applications",PHI, CH.3.

[3] W.H.Bragg,1915 - "the structure of the spinel group of crystals,"Phil.Mag.,vol.30, 305-312.

[4] S.Krupick and P.Novak,1982 - "Ferromagnetic materials,"Vol .3North-Holand Publish Co.New York,ch.4

[5] Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira ,2006 - Investigation of sintered CoZn-Ferrite synthesized by coprecipitation at different temperatures, Material Research, v.g, N0.3.

[6] HEMEDA 0.M.,ABD EL –ATI M. I.,2001 - Spectral studies of $Co_{0.6}Zn_{0.4}Mn_xFe_2O_4$ .at different soaking times . Materials Letters, Vol. 51,p.42-47.

[7] Christopher Hammond, 2009 – the basics of crystallography and diffraction, third edition, Oxford Science Publications,207.

[8] بدر الأعرج، عبد الرءوف توفيق، 2010 – الدراسة الطيفية للمركب $(1-x)Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4/(x)BaTiO_3$، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، مجلد 32،العدد 2.

[9] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1988 – powder diffraction data for education & training, JCPDS, USA.

[10] Cullity B.D.,1959 - ,Elements of x-ray diffraction (Reading, mass: Addison Wesley).

[11] K.E.Sickafus.j.M.Wills and N.W.Grimes,1999 - "Structure of Spinel,"J. Am.Ceram. Soc.,vol.82, no.12, 3279-3292.

[12] John J.Quinn, Kyung- Soo Yi, 2009 – solid state physics principles and modern applications, Springer- Verlag Berlin Heidelberg.