بسم الله الرحمن الرحيم
جامعة السودان للعلوم والتكنلوجيا
كلية العلوم
قسم المختبرات العلمية – فيزيا

دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية(TiO_2)

Structural Properties study of TiO_2 using XRD technique

مشروع تخرج لنيل درجة البكالوريوس

اعداد:

مناهل بابكر سليمان

ايناس محمد صالح

رقية حامد بشير

اشراف:

د. نضار عثمان خليفة

سبتمبر /2016

الاية

قال تعالى:

(الرَّحْمَنُ (1) عَلَّمَ الْقُرْآنَ (2) خَلَقَ الْإِنسَانَ (3) عَلَّمَهُ الْبَيَانَ (4))

صدق الله العظيم

سورة الرحمن (الاية 1-4)

الاهداء

الي من بلغ الرسالة وادى الامانة ونصح الامة الي نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

الي من كانو يضيئون لي الطريق ويتنازلون عن حقهم لارضائي والعيش في هناء الي من زرعو في فسي الارادة والتسامح والابداع الي من وضع الله بين ايديهم سر الحياة واستمرارها والبقاء لكم كل الشكر والوفاء-عائلتي

الي من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو االنجاح و لابداع الي من عرفت كيف اجدهم وعلموني ان لا اضيعهم-صديقاتي

احلى عبارات العلم الي من صاغو لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح-اساتذتنا الكرام

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي هدانا ولولاه لما إهتدينا

نشكر المولى القدير ذو الجود والفضل الكبير على توفيقه لنا لاتمام هذا العمل

ان الحياة الم وامل يحققه عمل وعمل ينهيه اجل ثم يُجزى كل امرئ بما فعل

نتوجه بالشكر الي كل من ساعدنا من قريب او من بعيدعلى انجاز هذا العمل

والشكر الي جامعة السودان للعلوم والتكنلوجيا لما وصلنا اليه

ونخص بالذكر "د. نضار عثمان" التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها التي كانت عونا

لنا في اتما هذا المشروع

والشكر موصول الي **د. علي سليمان**

كما نتقدم بالشكر الي عمال مكتبة الليزر ومكتب داون تاون على صياغة هذه المذكرة

واشكر موصول ايضا الي كل من دعواته رفقتنا

المستخلص

في هذا البحث تمت دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم TiO_2 وذلك باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية . اجُري الجزء العملي في معمل الأشعة السينية ،جامعة النيلين. تمت معالجة النتائج المتحصل عليها من بيانات حيود الأشعة السينية باستخدام برامج محاكاة (Powder cell,Winfit) حيث وجدت المعاملات البلورية لاكسيد التيتانيوم وكانت كالاتي: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$،$a = b =$ $c = 9.517$،3.786 . والشكل البلوري للمركب رباعي الاضلاع ، كما اوضحت النتائج المتحصل عليها من حيود الاشعة السينية ان العينة نقية وخالية من الشوائب.

Abstract:

In this research, th structural properties of Titanium dioxide(TiO_2) have been studied using XRD.the pratical work held at ALnileen University, Facultyof Science,and Department of physics.The obtained result have been conducted using simulation program (Winfit,owder cell) which reveals the following confirmations: $a = b = 3.786$, $c = 9.517$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Th (TiO_2)has a tetragonal structure and the XRD data show that sample is pure without a impurities.

الفهرس

الأية.....أ

الاهداء.....ب

الشكر والتقدير.....ج

المستخلص عربي .....د

المستخلص انجليزي.....ه

المقدمة.....1

الباب الاول: الأشعة السينية

1-1 الأشعة السينية.....2

1-1-1 خواصها.....2

1-1-2 اكتشافها.....2

1-1-3 توليد الأشعة السينية.....3

1-1-4 تطبيقات الاشعة السينية.....3

1-1-5 خطورتها.....4

1-2 حيود الاشعة السينية.....4

1-2-1 مبادئ الحيود.....4

1-2-2 قانون براغ Bragg Low.....5

1-2-3 طريقة المسحوق.....5

الباب الثاني: ثاني اكسيد التيتانيوم

2-1 التيتانيوم.....7

2-1-1 خواص التيتانيوم.....7

2-1-2 تطبيقات التيتانيوم.....7

2-2 ثاني اكسيد التيتانيوم.....8

2-2-1 الخصائص البلورية 9

2-2-2 تطبيقات ثاني اكسيد التيتانيوم.....9

الباب الثالث: تقنيات الدراسة والتحليل

3-2-1 الطرق الطيفية للدراسة والتحليل.....10

3-2-2 برنامج Powder cell 10

3-2-3 برنامج Winfit.....11

الباب الرابع:النتائج والمناقشة

4 -1 الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية.....12

4-2 الدراسة باستخدام برنامج Powder cell.....13

4-3 الدراسة باستخدام برنامج Winfit.....17

فهرس الجداول

4-1 معاملات ملر.....12

4-2 ايونات المركب وWyckoff 13

4-3 طول الرابطة بين Ti-Ti و Ti-O 14

فهرس الأشكال

1-1 طيف موجة الاشعة السينية.....2

1-2 صمام توليد الاشعة السينية.....3

1-3 مكوانات جهاز الحيود.....4

1-4 انعكاس الأشعة السينية من المستويات الذرية وقانون براغ.....5

4-1 البنية البلورية لأُكسيد التيتانيوم.....14

4-2 powder pattern.....15

(4-3) زاوية الحيود من براغ من القمم.....16

الخلاصة

المراجع

المقدمة

تمهيد:

لتحليل وتوصيف بنية المادة كان لابد من استخدام تقنيات وطرق تحليل عديدة للوصول الي نتائج توضح خصائص المادة وتركيبها ونوع اطوارها استخدمت عدة تقنيات منها حيود الأشعة السينية لانها طريقة مرنة وغير متلفة للمادة ، حيث اختيرت لسهولة التحكم فيها وامكانية توفرها ودقة المعلومات التي تتيحها. وطرق تحليل حديثة حيث تتطلب فقط ادخال البيانات الاساسية من خلال جهاز الحاسوب وتعطي مجموعة من النتائج والمعلومات التوضيحية في اشكال بيانية وهياكل للبنية التركيبية للمادة في اقل وقت ممكن وذلك بغرض تسهيل الدراسة. كما اختير ثاني اكسيد التيتانيوم للمزايا العديدة له وتوفره في شكل نقي او ضمن مركبات اخرى حيث كثر استخدامه في مجالات عديدة في الاونة الاخيرة مثل استخدامه في الاطعمة ، مستحضرات التجميل، الطلاء والدهانات و ايضا في الصناعات الثقيلة.

الهدف:

دراسة الخصائص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم TiO_2 باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية

اهداف دراسة الخواص التركيبية:

- ✓ وصف البنية الكاملة للمادة (حجم وشكل الذرات كيفية ترتيبها وتركيبها).
- ✓ معرفة تركيبها الكيميائي من خلال ترتيب الذرات والروابط بين الذرات.
- ✓ معرفة خواص المادة تمكننا من اكتشاف افاق اوسع عن تطبيقاتها وكيفية استخدامها.
- ✓ يمكن تعديل خواص او سلوك المادة بعد معرفة خواصها واطوارها لإستخدامها في جانب اخر.

تخطيط البحث:

الباب الاول خُصص للأشعة السينية تعريفها، خصائصها، توليدها، مجالات استخدامها ومضارها، حيودها ، ثم قانون براغ ودوره في تقنية الحيود.

اما الباب الثاني فخصص للمادة تحت الدراسة خواصها، تركيبها، مجالات استخدامها، اطوارها، ومميزاتها. بالأضافة الي التيتانيوم ومميزاته الكثيرة ومجالات تطبيقه، وتطوره.

الباب الثالث تناول التقنيات المستخدمة للوصول الي الأهداف وحللت النتائج باستخدام برنامج powder cell واستخدام برنامج Winfit .

الباب الرابع والاخير لعرض النتائج ومناقشتها، بالاضافة الي الخلاصة .

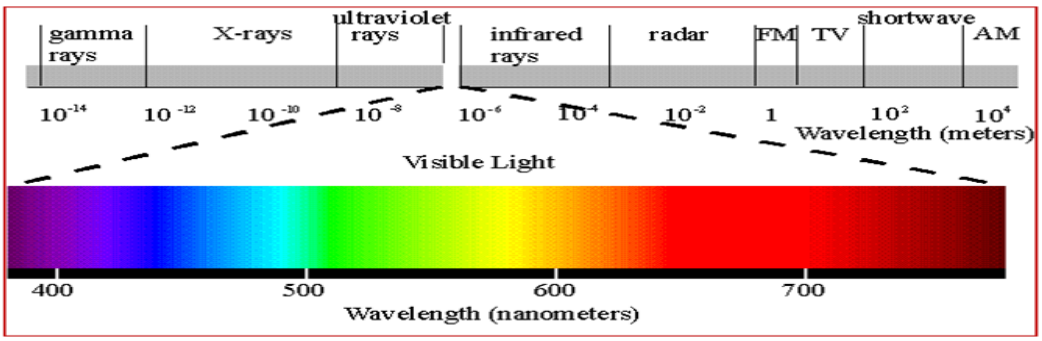
الباب الأول

الأشعة السينية

لدراسة الشكل البلوري لمادة ما يلزم استخدام حيود موجات اشعة مناسبة بحيث يلائم طولها الموجي ابعاد الفجوات الدقيقة بين المستويات الذرية لذلك تستخدم الأشعة السينية وبدرجة اقل النيترونات والإلكترونات.عندما تكون الموجات طويلة بالمقارنة بالمسافة بين الذرات فان تفاصيل المعلومات الدقيقة عن بنية المادة لا تتضح، اما اذا كانت قصيرة اكثر من اللازم فان زاوية الحيود تكون صغيرة وغير ملائمة لذلك يتم اختيار موجات اشعة مناسبة. وفي كل الحالات تسلط موجة الأشعة السينية على سطح البلورة ثم تستقبل الموجات المنعكسة من السطح بعد حيودها على جهاز كشاف مناسب.

(1-1) الأشعة السينية X-Ray

هي موجات كهرومغناطيسية ذات طول موجي (بين 10و 0.01) نانوميتر اي طاقة أشعتها بين(120 و120 الف الكترون فولت). تستخدم بشكل واسع في التصوير الأشعاعي وفي العديد من المجالات الفنية والعلمية . االشكل 1-1 يوضح موقع الاشعة السينية ضمن الطيف الكهرومغنطيسي.



شكل (1-1) طيف موجة الأشعة السينية

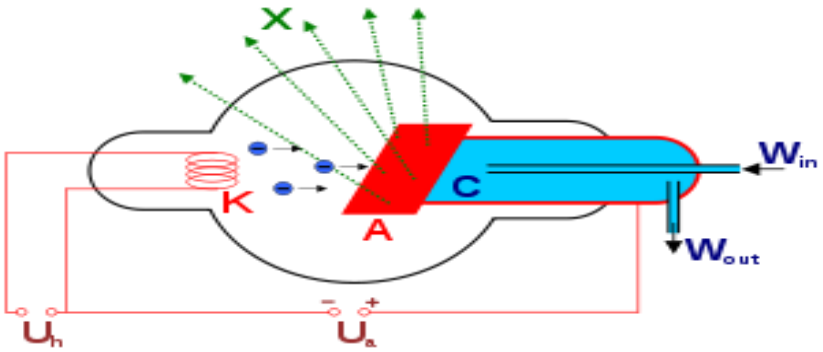
(1-1-1) خواصه الاشعة السينية

- تسير في خطوط مستقيمة
- ليست مشحونة لذا لا تتاثر بالمجالات الكهربية والمغنطيسية او كليهما معا في المجال الكهرومغناطيسي
- لها طبيعة موجية حيث امكن تقدير طولها الموجي بحوالي واحد انجستروم 1Å
- موجاتها مستعرضة ويمكن استطارتها من العديد من المواد .

(1-1-2) اكتشافها:

قام ريتشارد رونتجن مخترع الاشعة السينية بتسليط شعاع إلكتروني داخل انبوب زجاجي مطبق بين طرفيه جهد كهربائي مرتفع. كان هذا الانبوب مفرغ من الهواء وتنطلق بداخله الإلكترونات من قطب كهربائي سالب k الي قطب كهربائي موجب A. هذا الانبوب محاط بورق ذو لون فاتح لحماية المستخدم

من المجال الكهرومغناطيسي المنبعث توجد شاشة فسفورية في نهاية الانبوب.عندما اصطدم الشعاع الإلكتروني بها، بدآت هذه الشاشة بالتوهج .عندما وضع ريتشارد يده بالصدفة بين الانبوب والشاشة الفسفورية، شاهد صورة لعظام يده على الشاشة، وكانت هذه اول عملية تصوير بالاشعة السينية[1].



شكل (2-1) يوضح صمام توليد الاشعة السينية[1]

حيث تمثل كل منK: المهبط مصدر الالكترونات. A المصعد يتنج الاشعة السينية ، ، C نظام تبريد

(1-1-3) توليد الاشعة السينية:

تولد الاشعة السينية بطريقتين :

1. بواسطة تعجيل (تسريع) الجسيمات المشحونة وتكون عادة إلكترونات. وهذه تكون اشعة انكباح التي تشكل طيفا مستمرا (خليط من الموجات الكهرومناطيسية القصيرة والقصيرة جدا).
2. عند انتقالات الإلكترون في غلاف الذرة اوالجزيئ من مستوى طاقة اعلى الي مستوى ادنى حيث فرق الطاقة يكون على شكل اشعة سينية وهذه هي الأشعة السينية المميزة بطول موجي معين.

وتستقل كلتا الحالتين في صمام اشعة سينية، حيث تنشآ الإلكترونات عند المهبط المتوهج وتسرع ثم تصطدم بالمصعد الموجب الشحنة فتنكبح (slow down) بشدة وعندئذ تنتج اشعة السينية وحرارة. 99% من الطاقة الكهربية المستخدمة تظهر على هيئة حرارة ليست مفيدة لذا يجب استخدام نظام التبريد وفقط 1% من الطاقة يتحول الي الأشعة السينية. ويحدث اصطدام الإلكترونات بالكترونات ذرات معدن المصعد وتطيح بها خارج الذرة، ونظرا لان الذرة لا تبقى طويلا خالية من احد الكتروناتها فيمتلئ المكان الشاغر بالاكترونات من خارج الذرة ويصدر من هذا الانتقال شعاعا من الأشعة السينية ذا طول موجة محدد. ويستخدم اليوم السيراميك كمادة للمصعد ويكون مكان اصطدام الالكترونات مغطى بالمولبيديوم اوالنحاس اوالتنجستين[1]

(1-1-4) تطبيقات الاشعة السينية:

- التصوير الإشعاعي في الطب للكشف عن الاسنان والعظام وكسورها وتحديد مواضع الاجسام الصلبة مثل الشظايا او الرصاص في الجسم.
- تستخدم في علاج الاورام السرطانية الخبيثة والقضاء عليها اما خلايا الجسم السليمة تستعيد حيويتها بعد فترة نقاهة وتعود سليمة معافاة .
- في الصناعة للكشف عن الهنات والشقوق في القوالب المعدنية والاخشاب المستعملة في صناعة الزوارق، كما ساعدت دراسة طيف امتصاص هذه الأشعة بجعلها طريقة لكشف العناصر الداخلة في تركيب المواد وتحليلها وكشف العيوب غير الظاهرية.
- في مجال الامن تستخدم في مراقبة حقائب المسافرين في المطارات بحثا عن الاسلحة اوالمواد الحادة .
- دراسة الاجسام الصلبة باستخدام حيود الأشعة السينية.
- في مجال الفن استخدمت في التعرف على اساليب الرسامين والتمييز بين اللوحات الحقيقية والمزيفة وذلك لان الالوان المستعملة في اللوحة الاصلية تحتوي مركبات معدنية تمتص الأشعة السينية، اما اللوحات المزيفة مركبات عضوية تمتص الأشعة السينية بنسبة اقل[1].

(1-1-5) خطورتها:

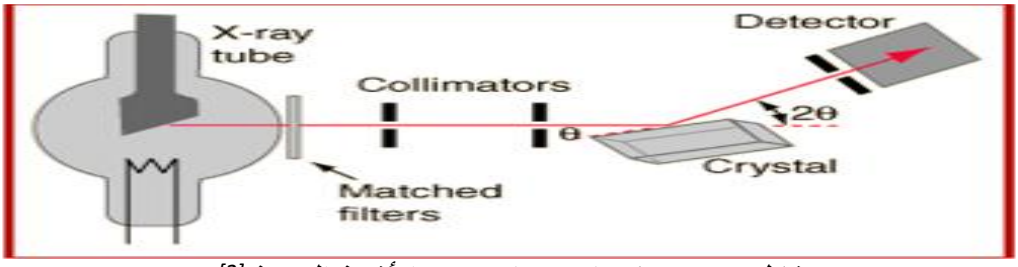
تنتمي الأشعة السينية الي الاشعاعات المؤينة التي تتسبب في تاين الوسط الذي تمر فيه وذلك لان الكترونات الذرات و الجزيئات يمكنها احداث تغيرات في الخلايا الحية تؤدي الي سرطانات. ولذلك تضع الحكومات

تعليمات وقوانين تتعلق باستعمال الأشعة السينية في جميع المجالات. وتراقب اتباع تلك التعليمات وتعاقب المخالفين للتعليمات طبقا للقوانين الموضوعة في هذه الناحية.

(1-2) حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction

تقنيات حيود الأشعة السينية هي عائلة من التقنيات التحليلية غير الهدامة التي تعطي معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة. تعتمد هذه التقنيات على مراقبة تبعثرشدة حذمة من الأشعة السينية الساقطة على العينة كتابع لزوايا السقوط والتبعثر، الأستقطاب، والطول الموجي او القدرة. ولدراسة بنية المادة باستخدام حيود الأشعة السينية لابد من توفر:

1. مصدر اشعة سينية x-ray tube
2. كاشف مناسب detector
3. عينة في نقطة التسديد sample



شكل (3-1) مكونات جهاز حيود الأشعة السينية[2]

(1-2-1) مبادئ الحيود:

الأشعة السينية هي اشعة كهرومغنطيسية ذات طاقات فوتونية في مجال 100 ev الي 100 Kev. وفي تطبيقات الحيود. تستخدم فقط الأشعة السينية ذات الاطوال الموجية القصيرة في مجال بضع انجستروومات الي 0.1 انجستروم ولان طول موجة الأشعة السينية يقارن المسافة الذرات، فانها نظريا مناسبة لكي تسير الترتيب البلوري للذرات والجذيئات في طيف واسع من المواد. فالأشعة السينية القوية يمكنها اختراق المواد عميقا وتذويدنا بمعلومات عن بنية المادة[2].

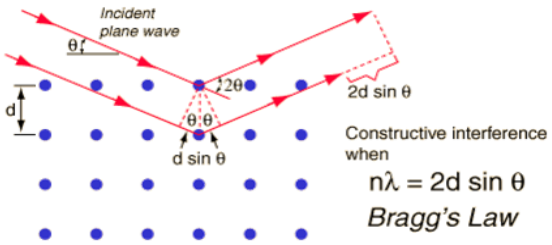
تتداخل الامواج المحادة من الذرات المختلفة مع بعضها البعض ويتعدل توزع الشدة الناتجة بهذا التآثر. فاذا كانت الذرات مرتبة بانتظام كما في البلورات، فان الامواج المحادة ستتكون من (تداخل اعظمي ذري) بنفس تناسق توزع الذرات. وهذه التقنية تتيح استنتاج توزع الذرات في المادة. يعرف شرط حدوث الحيود من اجل مجموعة من المستويات الشبيكية المتباعدة بمسافة d بقانون براغ [2].

(1-2-2) قانون براغ Bragg's Law:

يحدث الحيود عندما يكون طول موجة الاشعة السينة مماثلا لابعاد الذرات في البلورة، حيث تنعكس الموجات من طبقات مشغولة بالذرات تفصل بينها مسافة d. وعندما تتداخل الموجات المنعكسة تداخلا بناء، يظل الطور بينهم ثابتا حيث ان مسار كل موجة يساوي عدد كاملا n من الاطوال الموجية.

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

λهي طول موجة الاشعة السينية، θ زاوية التبعثر، n رتبة الحيود وقانون براغ يعتبر مهم جدا في فهم معطيات حيود الأشعة السينية.



شكل (4-1) انعكاس الأشعة السينية من المستويات الذرية[3]

وهذا يؤدي الي ان قانون براغ الذي يصف شرط حدوث التداخل البناء لموجات منعكسة من طبقات بلورية[3]:

$$\lambda \leq 2d \qquad (1-2)$$

دراسة البلورات بالأشعة السينية هي تقنيات تستخدم لايجاد البنية الكاملة للمواد البلورية منها:

(1-2-3)طريقة المسحوق:Powder Method

هي تقنية تستخم لتوصيف البنية البلورية، حجم الحبيبات البلورية، التوجه في العينات الصلبة المسحوقة او عديدة البلورات يستخدم الحيود بالمسحوق عموما لتحديد المواد المجهولة، وهي ايضا طريقة لتحديد الإجهادات في المواد البلورية ويمكن رؤية احجام الحبيبات البلورية في دورات حيود الأشعة السينية.

الهدف من سحق المادة هو ان تكون سطوح البلورات الصغيرة للحبيبات موزعة توزيعا عشوائيا في كل الاتجاهات فتقوم المستويات الذرية المتوازية التي تتباعد بمسافة معينة بعكس الأشعة الساقطة عليها في الاتجاه الذي يحدث فيه التداخل البناء ويحقق قانون براج.

الباب الثاني

ثاني اكسيد التيتانيوم

(3-1)التيتانيوم:(Titanium)

التيتانيوم فلز ابيض لامع، خفيف، قابل للطرق والسحب ومقاوم للتآكك. يحتل العنصر المرتبة التاسعة بين العناصرمن حيث نسبة الوجود في القشرة الارضية حيث يوجد بوفرة في الصخور البركانية والرسوبية ويستخلص عادة من خام المينيت (اكسيد حديد وتيتانيوم) وخام روتيل (ثاني اكسد التيتانيوم).

عنصر التيتانيوم له متانة الفولاذ واقل من نصف وزنه. سبائك الفلز مرغوبة. عند الحاجة لسبيكة خفيفة ومتينة ومقاومة للحرارة كما هو الحال في صناعة اجزاء الطائرات والمركبات الفضائية حيث تستعمل سبائك التيتانيوم مع الالمونيوم والحديد، كروم، نحاس، ومنغنيز. ومن الفلز وسبائكه تشكل المراسي التي ترتكز عليها الاسنان الصناعية في مجال زراعة الاسنان.

بسبب تميزه بمقاومة عالية لتآثير المياه المالحة ، تعتبر سبائك التيتانيوم من اصلح المواد لتصميم محطات تحلية مياه البحر.

عنصر التيتانيوم ومركباته (ثاني اكسيد التيتانيوم-اكسيد التيتانيوم الثنائي والثلاثي) مستخدمة كمحفزات (عوامل مساعدة) في العديد من التفاعلات الكيميائية واكسيد التيتانيوم مركب غير سام ويعتبر مادة ملونة مثالية للاستعمال في مجال الصناعات الغذائية والصناعات البلاستيكية ومنتجات التجميل، ومقاومة التيتانيوم تكون على شكل طبقة او اكسيد ثابتة تحمي المعدن.

(2-1-1) خواص التيتانيوم:

الخواص الفيزيائية:

- لامع ذو كثافة عالية
- درجة اصهار عالية
- ناقل جيد للحرارة والكهرباء
- مقاوم لدرجات الحرارة العالية

الخواص الكيميائية:

- مقاوم للتآكل
- يتفاعل بسهولة مع الاكسجين

(2-1-2) تطبيقات معدن التيتانيوم:

- صناعة السبائك (حديد وتيتانيوم)

- يخلط مع الفولاذ لخفض محتوى الكربون
- تستخدم سبائك الفلز في صناعة هياكل الطائرات
- في الطب في زراة الاسنان

(2-2) ثاني أُكسيد التيتانيوم TiO_2:

ثاني اكسيد التيتانيوم او اكسيد التيتانيوم الرباعي هو اكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية TiO_2 .عندما يستخدم كخضاب فانه يسمى التيتانيوم الابيض او الابيض الصابغ (pigment white 6).
وهو مشهور بسسبب إستخداماته الكثيرة بدئاً من الدهان وواق من الشمس الي استخدامه في تلوين الطعام . شهد ثاني اكسيد التيتانيوم اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص عديدة يمكن ايجازها كما يلي:

- ✓ خصائص ميكانيكية قوية [4]
- ✓ استقرار كيميائي [5]
- ✓ شبه موصل مثالي[6]
- ✓ غير سام

TiO_2 هو نصف ناقل من نوع n ويتميز بنطاق محظور عرضه يتراوح بين 3.46 و3.04 الكترون فولت. كما لديه مقاومة نوعية تقدر ب$10^{12}\Omega.cm$ عند درجة حرارة $25℃$ كما له شفافية عالية في المجال المرئي.

يستعمل TiO_2 كدهان في كل انواع الطلاء بسبب قرنية انكساره العالية والتي تؤدي الي لمعان الطلاء حيث يتراوح بين 2.84 و2.86 حسب نوع التركيب.

يستخدم في شكله النقي كاضافة غذائية الي المواد الصيدلانية ، وفي المنتجات الشكلية. مركب TiO_2 هو الاكثر تحرياً من ناحية الدراسة السطحية للاكاسيد المعدنية

(2-2-1) الخصائص البلورية:

يوجد اكسيد التيتانيوم تحت اشكال بلورية مختلفة اناتاز، بروكيت، وروتيل وهذا بالخضوع الي الشروط النظامية(درجة الحرارة، الضغط والوسط المحيط).

(2-2-2) تطبيقات ثاني اكسيد التيتانيوم:

يستخدم في مجالات عديدة وواسعة التطبيقات:

- كاشف للغازات (خاصية كيميائية) التالية:CO، H_2 ، O_2
- صمامات القلب الاصطناعي [6]
- اشباه الموصلات
- الذواكر العشوائية الديناميكية
- المحفزات
- الطلاء والصبغات واسعة النطاق
- الطب زراعة الاسنان والعظام
- الدوائر التكاملية [5]

الباب الثالث

تقنيات الدراسة والتحليل

(3-2-1) حيود الاشعة السينية:

يستخدم التحليل الكمي والكيفي لأطياف الأشعة السينية غالبا للكشف عن البنية البلورية لمعظم المعادن بالاضافة الي معرفة المركبات الكيميائية لها، والهدف من تحليل هذه الاطياف :

- تحديد مواقع النهايات العظمى والتي من خلاله نتعرف على طبيعة وبنية المعدن بالأضافة الي معرفة جميع اطواره.
- تحديد الاجهاد والانفعال للمعدن المدروس بمعرفة انزياح القمم العظمى.
- تحديد تركيز اوكثافة الاطوار المشكلة للمعدن عن طريق دراسة شدة النهايات العظمى.
- التركيز في الشدة للنهايات العظمى يحدد النسيج البلوري للمعدن.
- تحديد ابعاد الحبيبات البلورية عن طريق دراسة اشكال اطياف الاشعة السينية [7]

(3-2-2) برنامج Powder Cell:

هو عبارة عن برنامج لحساب بيانات الحيود نمط المسحوق للبنية البلورية ورسم المنحنيات.

الهدف: تعديل هيكل البلورة خطوة بخطوة، واجراء مقارنة شبه متزامنة من البيانات التجريبية للحيود نمط المسحوق المحسوب، ويتضمن البرنامج رسم المنحنيات للتكييف مع البيانات التجريبية والنظرية تلقائيا. وهو يركز على ادخال البينات الضرورية فقط وينتج عن ذلك معلومات فيما يتعلق بتكوين التماثل ،حجم الحبيبات، وطول الرابطة.

الخصائص:

باستخدام powder cell يمكن:-

- استخدام تصنيفات مختلفة لتعديل هيكل البيانات.
- عرض الشكل الهندسي للبلورة.
- تحويل اعدادات مختلفة من التماثلات البلورية.
- اداة متميزة للتحقق في المرحلة الانتقالية اوغيرها من الاثار التي توصف بانخفاض كثافة التماثل.
- يختلف ترتيب الهيكل داخل خلية الوحدة. يستخدم التناوب، والترجمة من ذرات اوجزيئات محددة من قبل.
- االمقارنة بين الأشعة السينية ونمط الحيود بالمسحوق في وقت واحد ليصل الي عشرةمراحل.
- محاكاة طرق الحيود المختلفة.
- مقارنة البيانات التجريبية والمحسوبة بيانيا.
- يصدر البنية البلورية ونمط الحيود في اشكال بيانية مختلفة.

مميزات:

1. انشاء نظرة عامة عن ترتيب الذرات
2. حساب الحجم والضغط.
3. استبعاد المناطق (مناطق برليون) في انماط الحيود التجريبية.

الاستنتاج:

- دعم تصميم الهيكل باستخدام مسحوق الحيود.
- تيسير محاكاة التاثيرات التجريبية او خصائص التصورالبلوري.
- دعم مشاكل عملية، مثل التحليل الكمي للمركبات المتداخلة، تحديد نوع الذرات، تعريف المنحنيات، وتقدير حجم الحبيبات[8].

(3-2-3) برنامجWinfit:

الوصف: برنامج يتضمن مجموعة تحليل إنعكاسات الأشعة السينية؛ ملف التعريف المناسب، الحجم والسلالة (طرق فورييه)، كتابة العديد من الاشكال الرئيسية ، ويدعم حافظة تبادل النتائج والرسومات[9].

الباب الرابع

النتائج والمناقشة

(4-1)الطرق الطيفية للتحليل وخصائصها:

هذه الطرق تتميز عن غيرها من الطرق في انها بسيطة وغير متلفة للمادة بشكل خاص عند استخدام الأشعة السينية.

الدراسة باستخدام حيود الاشعة السينية :

تقنية الحيود تمكننا من معرفة ادلة ملر (hkl) للاطوار. حيث استخدمت هذه المعطيات لدراسة البنية الهيكلية لTiO_2 ويتركز مبدأ العملية على قذف سطح العينة بحزمة من الأشعة السينية احادية الطول الموجي ، وبذلك يتم الحصول على مخطط طيف العينة تحت الدراسة اي شدة كمية الاشعاع كداله في زاوية الحيود2θ. من خلال علاقة براغ نحصل على المسافة بين المستويات البلورية.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad (4\text{-}1)$$

الأجهزة والادوات المستخدمة:

مسحوق اوكسيد التيتانيوم- جهاز حيود الاشعة السينية- كاشف (جهاز كمبيوتر)

النتائج المتحصل عليها من دراسة حيود الأشعة بواسطة جهاز الحيود:

بعد اجراء التجربة الخاصة بدراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم تم الحصول على معاملات ملر لكل من التيتان والأُكسجين، وبناءاً على البنية البلورية للمادة (رباعية الاوجه) تكون معاملات الاتجاه داخل البلورة *unit cell* كالاتي:

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90°$$

وعمليا جد ان :

$$a = b = 3.786\ \text{Å}$$

$$c = 9.517\text{Å}$$

معاملات ملر:

جدول(4-1) يوضح معاملات ملر

Ion	x/a	y/b	z/c
Ti^{+4}	0.000	0.250	0.375
$O^{2-}{}_2$	0.000	0.250	0.1656

(4-2) الدراسة باستخدام برنامج Powdercell:

البرنامج يركز على ادخال البيانات الضرورية عبر software فقط وينتج عن ذلك معلومات عن تكوين التماثل، وحجم الحبيبات، بالاضافة الي طول الرابطة. ومن خلال خاصية محاكاة طرق الحيود يمكن الحصول على المعلومات ادناه.

البيانات:

- ✓ المعاملات البلورية ell parameters:

$$a = 3.784$$
$$c = 9.514$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90°$$

- ✓ Space group no:

141

Ions &Wyckoff:

جدول (2-4) يوضح الايونات و Wyckoff

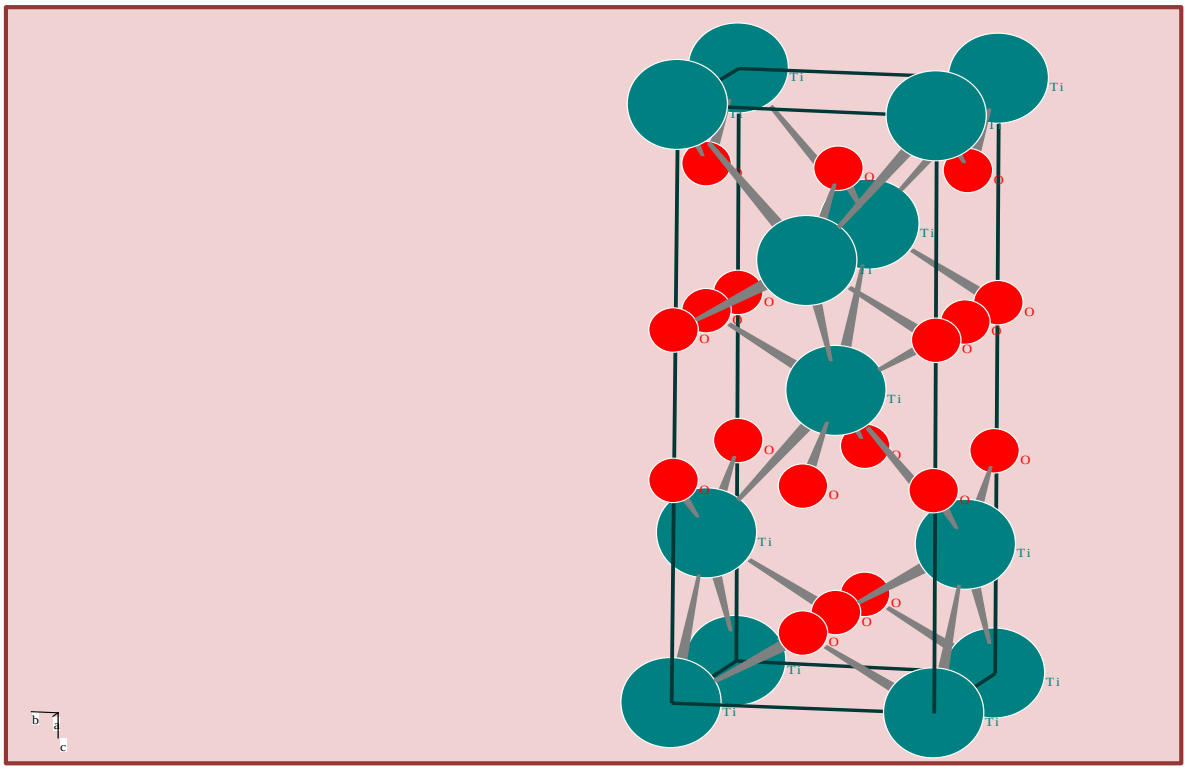
- ✓

Wyck	Ion
4a	Ti^{4+}
8e	O^{-2}_2

النتائج المتحصل عليها :

1. عدد الذرات =12 (12postion)
2. الكثافة $3.896 g/cm^3$
3. الحجم = cell vol: 136.228 Å

4. الشكل الهندسي (البنية البلورية):



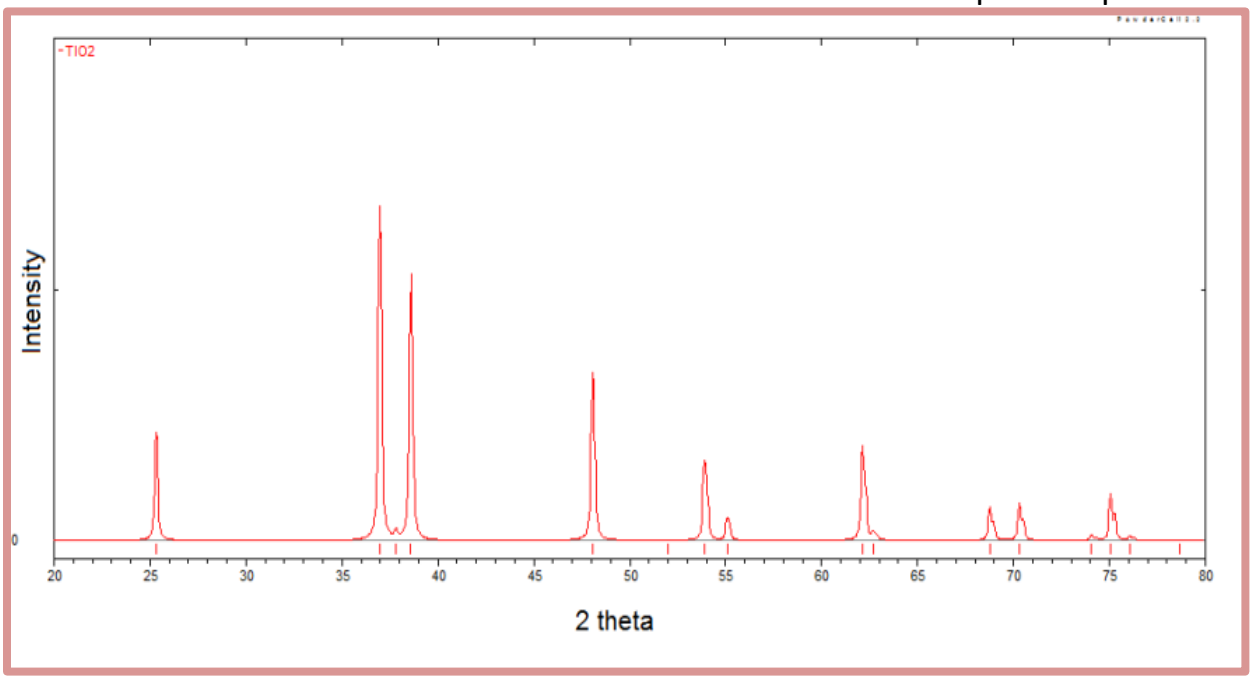
الشكل(4-1) البنية البلورية لأُكسيد التيتانيوم

5. طول الرابطة:

جدول(4-3) يوضح طول الرابطة بين Ti-O وTi-Ti

No	atom1	atom2	Distance	Quant
1	Ti	Ti	3.0392	12
2	Ti	O	2.2347	24

6. powder pattern:



الشكل (2-4) يوضح منحنى تغيير الشدة مع زاوية الحيود 2θ

7. الحجم البلوري Crystallite Size :

من معادلة شيرر Scherrer's يمكن حساب الحجم البلوري:

$$t = \frac{k * \lambda}{B * cos\theta_B}$$

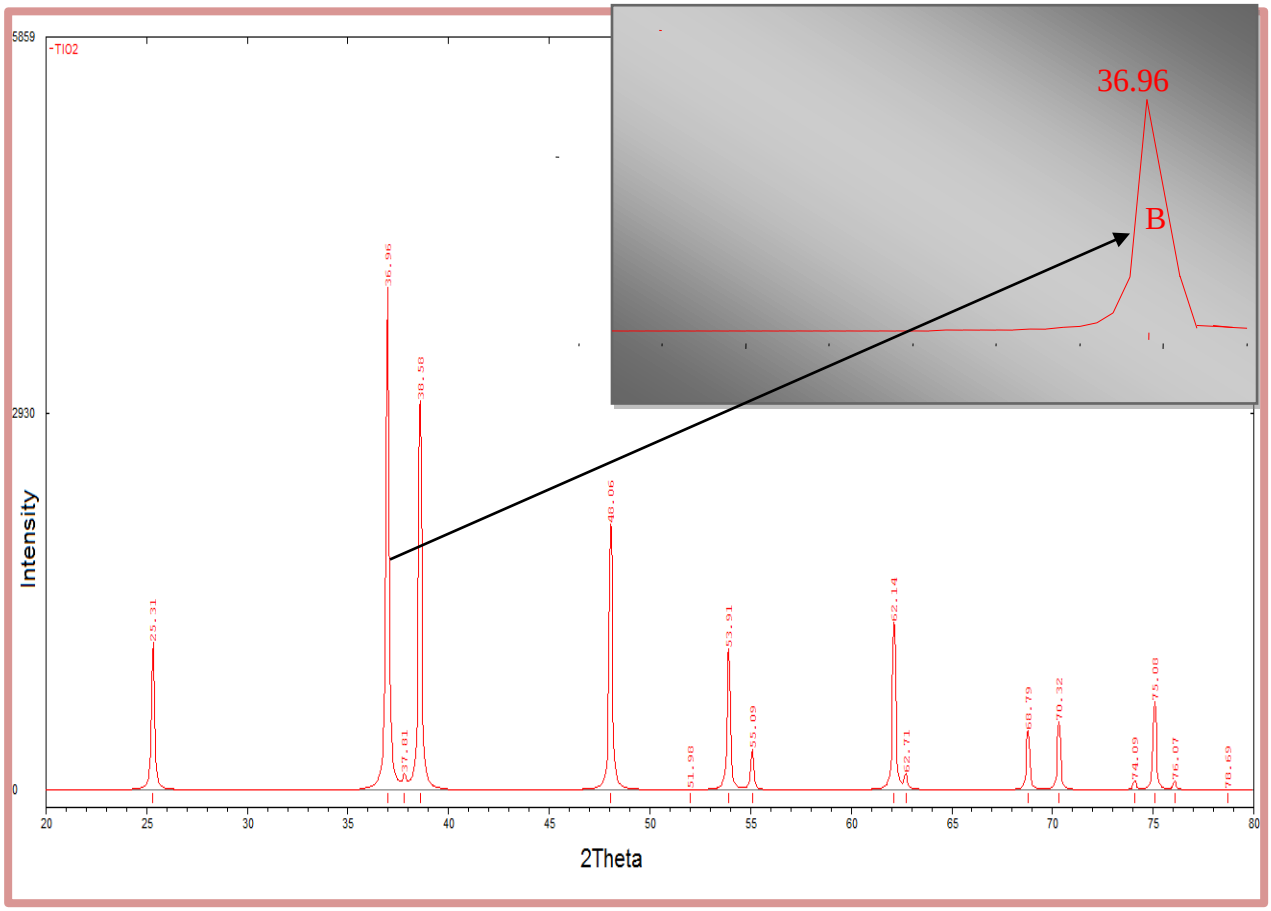
$t \equiv$ الحجم البلوري

$k \equiv$ ثابت يعتمد على شكل البلورة (0.89)

$\lambda \equiv$ طول موجة الأشعة السينية (1.54)

$B \equiv$ اقصى عرض عند المنتصف (FWHM)

$\theta_B \equiv$ زاوية براغ



شكل(3-4) يوضح قيمة زاوية الحيود من القمم

من الشكل االسابق نجد ان:

θ_B =36.96°/2

1. $d_{(hkl)} = 1.54\text{Å}/(2 * \sin\theta_B)$

From pattern $d_{(hkl)} = 2.43\text{Å}$

2. $t = \frac{0.89*1.54\text{Å}}{B*(cos\frac{36.96}{2})}$

$B = (0.22) * {}^{\pi}/_{180} = 0.00383$

$\therefore t = 333.7\text{Å}$

(4-3) الدراسة باستخدام برنامج Winfit:

من خلال برنامج Winfitعبر مزامنة الاشكال البيانية (powder pattern& load powder pattern) الناتجة من محاكاة نمط مسحوق الحيود powder cell تم الحصول على:

- العرض لكل قمة
- اعلى شدة $= 10a.u$
- اقصى عرض عند المنتصف $= 0.182$

الخلاصة:

تمت دراسة الخصائص الفيزيائية التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم اذ ان المتغيرات المستخدمة لرصد هذه الخصائص هي : معاملات ملر ،عدد الذرات ،الكثافة ، الحجم، طول الرابطة ،عدد التناسق ، منحنى تغيير الشدة مع ضعف زاوية براغ 2θ (pattern)، وذلك باستخدام تقنية كل من حيود الاشعة السينية ،استخدام برنامج محاكاة الحيود نمط المسحوق (powder cell) وبرنامج Winfit.

من خلال الدراسة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية عملياً تم الحصول على معاملات ملر لكل من الاوكسجين O_2^{-2} والتيتانيوم T^{4+} وذلك بمعلومية ان $a = b \neq c$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ نظرياً بالاضافة الي مجموعة الفضاء (space group)، ومن هنا يتبين ان نظام التماثل لبلورة ثاني اكسيد التيتانيوم رباعي الاوجه (Tetragonal) .

اما باستخدام برنامج محاكاة الحيود تحصلنا على عدد الذرات ،كثافتها وحجمها ،طول الرابطة بين Ti-Ti و Ti-O، والبنية البلورية (الشكل الهندسي) ،powder Pattern ، بالاضافة الي المستوى $(hkl)(001)$، المسافة البلورية، وسمك البلورة t_{TiO2}.

وباستخدام الwinfit وجد اقصى عرض عند المنتصف بالاضافة الي اقصى شدة.

References:

[1] http://dw.com/p/1H1dw

[2]In Interodction XRD,Calfornia,Edwar g Tarbok,(2014) ,p2

[3] X Ray diffraction McGlaw Hill (1947)p32

[4] Mtallurgy of Ti Alloys, American society for Metals,1984,p2

[5] M.J Donachie,Tr.,Ti:ATechnical Guaid ASM INTERNATIONAL.

[6] GHeol Ho Heo Soon- Bo Lee,jen Hye Boo, thin solid films 475(2005)183

[7] Christopher Hammond,the Basics of Crystallography and Diffraction Third Edirtion Oxford8

[8] www.cpp14.ac.uk/cpp/wep-mirrors/powder cll/a-v/v-1/powder/e-c

[9] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webMirrors/krumm/html/software/winsoft.html