

اصطناع المركب السيراميكي $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ودراسة

خصائصه البنيوية

د. رشا يوسف¹ د. عبلة الزعبي² أ. د. ناصر سعد الدين³

¹ دكتور في فيزياء المادة الكثيفة-قائم بالأعمال في قسم العلوم الأساسية-كلية

الهندسة الكهربائية والميكانيكية-جامعة البعث

² أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث

³ أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث

ملخص :

تم تحضير المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) انطلاقاً من الأكسجين CaO و CuO وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب. تم دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية وللمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة $1100^\circ C$. بينت دراسات مخططات انعراج الأشعة السينية XRD حصول تحوّل بلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور anatase إلى طور rutile. ينتمي المركب ذو البنية المكعبية إلى مجموعة التناظر الفراغية $Im - 3$. تم حساب ثابت الشبكة البلورية للمركب CCTO وكان $a = 7.3428 \text{ \AA}$. ووجد أيضاً أن حجم الخلية $V = 395.9026(\text{ \AA}^3)$ للبنية المكعبية. تم حساب حجم الحبيبات للمركب المملن عند الدرجة $1100^\circ C$ وكانت قيمته 35.6 nm .

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب - البرفسكايت - $CaCu_3Ti_4O_{12}$ - حجم الحبيبات.

SYNTHESIS OF $CaCu_3Ti_4O_{12}$ CERAMIC COMPOUND AND STUDY ITS STRUCTURAL PROPERTIES

Rasha Yousef¹ Abla Al-Zoubi² Nasser Saad Al-Din³

¹Dr. in dense matter at Al-Baath university, Syria.

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

³Pro.Dr. in Solid state electronics-faculty of science at Al-Baath university.

Abstract:

The $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic compound was prepared started of TiO_2 , CaO, and CuO by the conventional solid state reaction method. The compositional properties of raw and synthesis compounds were studied by X-ray diffraction (XRD) technique. Optimum synthesis temperature of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ was determined at $1100^\circ C$. X-ray diffraction patterns showed crystalline transformation of TiO_2 from anatase to rutile phase. The cubic compound belongs to $Im - 3$ space group. The lattice constant of CCTO compound was determined and it was $a = 7.3428 \text{ \AA}$. The size of cubic unit cell was $V = 395.9026(\text{ \AA})^3$. The grain size of the compound that annealed at $1100^\circ C$ was calculated and it was about 35.6 nm .

Key words: Solid state reaction- Perovskite- $CaCu_3Ti_4O_{12}$ - grain size.

1 - مقدمة:

تتميز المواد السيراميكية ذات بنية البروفسكايت بأنها تملك ثابت عزل كهربائي عالي، مما أدى إلى استخدام هذا الصنف من المواد في الكثير من التطبيقات التقنية.

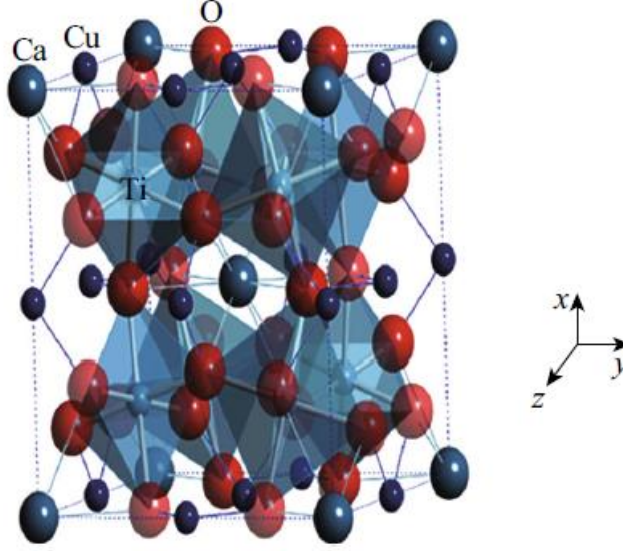
في السنوات الأخيرة، تلقى المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ($CCTO$) السيراميكي المكعبي ذو بنية البروفسكايت الكثير من الاهتمام بسبب خصائصه المميزة وتطبيقاته الكامنة [1].

يملك المركب $CCTO$ ثابت عزل كهربائي مرتفع ($10^4 - 10^5 \approx \epsilon$) و مستقل تقريباً عن التردد ومعامل حراري منخفض على مجال واسع من درجات الحرارة، أي أنه مستقر حرارياً [1,2,3]. لذلك، تعتبر هذه المادة واعدة للتطبيقات الإلكترونية الدقيقة في مجال الترددات المنخفضة [1,2].

يستخدم المركب $CCTO$ في صناعة المكثفات السيراميكية التي تتميز بمعدلات شحن وتفريغ عالية مقارنة مع أجهزة تخزين الطاقة الأخرى، كما يستخدم في صناعة الأجهزة الميكروية وذواكر الحواسيب [4,5]. وأكثر من ذلك بينت الدراسات البنيوية أن المركب $CCTO$ لا يملك أية تحولات طورية حتى درجة الحرارة $35^\circ K$ [6].

يتبلور المركب $CCTO$ وفق بنية البروفسكايت المكعبي المثالي ABO_3 حيث تتوضع شوارد الكالسيوم Ca^{2+} والنحاس Cu^{2+} معاً في الموقع A وتتوضع شوارد التيتانيوم Ti^{4+} في الموقع B محاطة بست ذرات اوكسجين مشكلة ثمانيات وجوه TiO_6 . إذاً يمكن القول أن شوارد التيتانيوم تتوضع في مراكز ثمانيات الوجوه، بينما تتواجد شوارد النحاس في منتصفات الأضلاع محاطة بأربع ذرات اوكسجين مشكلة مستوي مربع وتتوضع ذرات الكالسيوم الكبيرة الحجم في رؤوس ومركز وحدة الخلية محاطة باثنتي عشرة ذرة اوكسجين. بسبب اختلاف أنصاف أقطار الشوارد Ca^{2+}

و Cu^{2+} ميلان ملحوظ في ثمانيات الوجوه TiO_6 وهذا يؤدي إلى بنية مكعبية متمركزة الحجم بمجموعة التناظر $Im3$ [7,8]. يوضّح الشكل (1) البنية البلورية للمركب $CCTO$.



الشكل(1): البنية البلورية للمركب $CCTO$

تمّ تحضير المركب $CCTO$ بعدة طرائق مثل "طريقة الاصطناع الصلب، الترسيب المشترك، Sol-Gel،" [2,9,10,11].

تعدّ طريقة الاصطناع الصلب "Solid State Reaction" من أهم طرائق الحصول على هذه المركبات لما تتمتع به من سهولة في العمل حيث لا تتطلب مهارات خاصة. بما أن بعض المواد صعبة الانحلال في الماء فإن هذه الطريقة توفر حلاً لهذه المشكلة من ناحية تحضير المركبات المرغوبة بدون الحاجة إلى حلها في أي محل وهذا من ناحية أخرى يشكل جدوى اقتصادية عالية لطريقة الحالة الصلبة، حيث أن المادة

الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً. تتميز هذه الطريقة بإعطائها 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، يتم أخذ نسب استيكيومترية من المواد الأولية بصورتها النقية لضمان اكتمال التفاعل والحصول على طور واحد للمادة الجديدة نقية بدون وجود أطوار أخرى لشوائب أو للمواد الأولية [12,13].

2 - أهداف البحث:

يهدف البحث إلى :

- 1- تحضير المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ انطلاقاً من الأكاسيد الثنائية CuO و CaO وأكسيد التيتانيوم رباعي التكافؤ TiO_2 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.
- 2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ والتحول البلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور Anatase إلى الروتيل Rutile.
- 3- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

3 - مواد وطرائق البحث :

1-3 الأجهزة والمواد المستخدمة :

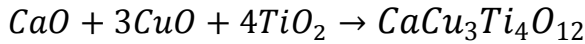
- 1- ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr.
- 2- هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1200°C .
- 3- فرن حراري لتلدين العينات من شركة (Carbolite) يصل قيمة عظمى إلى 1100°C .
- 4- أداة ضغط ميكانيكية لكبس العينات على شكل أقراص بحدود 5000kg/cm^2 .
- 5- جهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray Powder Diffractometer (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co بطول موجة $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ إنتاج شركة (PHILIPS).
- 6- مواد كيميائية نقية : ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 نقاوته 99.9% وأكسيد النحاس CuO نقاوته 99.3% وأكسيد الكالسيوم CaO بنقاوة 99.5% وأسيتون (Extra Pure) نقاوته 99.0%.

3-2 تحضير العينات :

تم تحضير عينات $CaCu_3Ti_4O_{12}$ بطريقة الاصطناع الصلب Solid State Reaction على شكل مساحيق بخلط كميات مناسبة من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 وأكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد النحاس CuO من أجل نسب الكاتيونات الآتية $Ca:Cu:Ti = 1:3:4$ بوجود كمية من الهواء. تم طحن المواد السابقة وخلطها بواسطة هاون عقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون بهدف تحسين عملية الخلط المتجانس لها و لمدة 15 دقيقة تقريباً حتى جفاف الأسيتون، أعيدت

هذه العملية ثلاث مرات متتالية لكل عينة من العينات. بعد ذلك تم تجفيف الخليط الناتج بتسخينه إلى درجة الحرارة 100°C لفترة زمنية كافية لضمان التخلص من الرطوبة. تم كبس المسحوق على شكل أقراص بقطر 1cm وسماكة 2mm بهدف تقريب الجسيمات المتفاعلة من بعضها البعض وزيادة إمكانية التفاعل و التأثير المتبادل بين الجسيمات، و تم اصطناع من (4 - 5) أقراص مضغوطة للعينة المحضرة.

تم حساب كتل المواد الداخلة في تشكيل المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ من خلال التفاعل الآتي [14]:



يبين الجدول (1) كتل الأكاسيد الداخلة في تشكيل المركب المطلوب اصطناعه من أجل

كمية مقدارها 10g من العينة المدروسة و فق النسب المولية المطلوبة.

الجدول (1)

Ca:Cu:Ti	1:3:4			
المادة الأولية	الكتلة المولية (g/mol)	الكتلة المستخدمة (g)	النقاوة	الشركة المصدر
TiO_2	79.85	5.2012	99.9%	Sigma-Aldrich
CaO	56.07	0.9131	99.5%	Titan Biotech
CuO	79.54	3.8858	99.3%	Surchem Products. Ltd

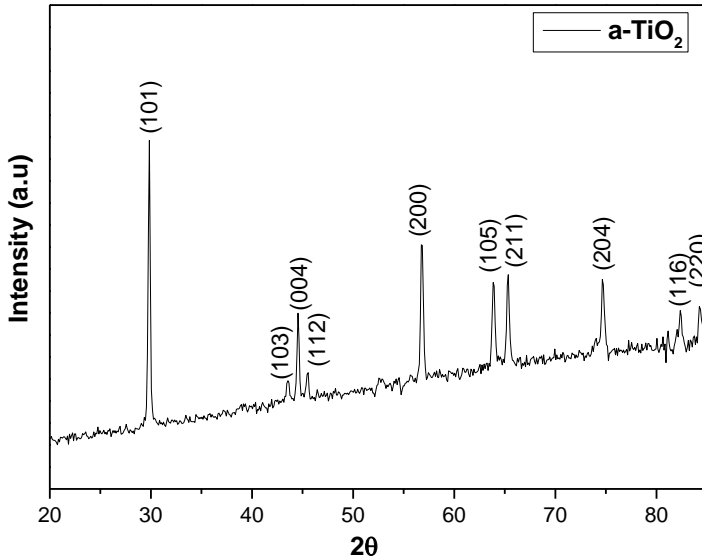
وضعت الأقراص المضغوطة في بوتقات خزفية وتم تلدينها بالتدريج في مجال من درجات حرارة تتراوح بين (700 – 1100) °C ولفترة زمنية حوالي 6 ساعات. ومن ثم تم تبريد العينات تدريجياً إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل 1°C/min. إن عملية التبريد البطيء هذه تضمن الحصول على نسبة الأكسجين الإستيكيومتريّة المطلوبة في المركب والمساوية تقريباً للعدد 12. يستدل على انتهاء التفاعل وتشكل المركب المطلوب من خلال الحصول على طور وحيد في كل عينة. إن الاستدلال على تشكل طور وحيد هو

أن تكون قيم d للمخططات الطيفية بالأشعة السينية متطابقة جميعها أو أكثر من 95% من قرائن ميلر المقترحة والموافقة لنمط التبلور المقترح أثناء الحسابات الرياضية لإيجاد ثوابت الشبكة البلورية. في حال عدم تطابق عدد معين من الخطوط يجب استبدال الفرض بفرض آخر من التبلور حيث دائماً نبدأ بفرض التبلور الأعلى تناظراً (المكعبة).

4 - النتائج والمناقشة

4 - 1 - الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم طور anatase المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم طور anatase.

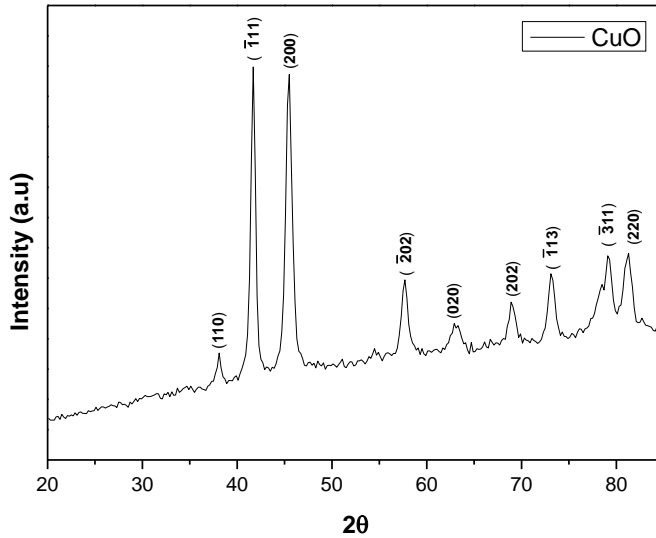
تمّ تحديد قرائن ميلر لأكسيد التيتانيوم بمقارنة الطيف في الشكل (2) مع البطاقة المرجعية رقم (1272 – 21) العائدة لثنائي أكسيد التيتانيوم في بنك المعلومات *JCPDS*. تبين أنّ ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي إلى المجموعة الفراغية ($I4_1\backslash amd$) وثابت الشبكة البلورية المرجعية له $a = b = 3.785^\circ A$ و $c = 9.513^\circ A$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم بالاستفادة من قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج، وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية الرباعية [15]:

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

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لثنائي أكسيد التيتانيوم: $a = b = 3.764^\circ A$
 $c = 9.448^\circ A$

يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد النحاس.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس.

تمّ تحديد قرائن ميلر لأكسيد النحاس بمقارنة الطيف في الشكل (3) مع البطاقة المرجعية رقم (05-0661) العائدة لأكسيد النحاس في بنك المعلومات *JCPDS*. وتبيّن أنّ أكسيد النحاس يتمتع ببيئة أحادية الميل (Monocline) ومجموعة تناظر فراغية $C2/c$ وثوابت الشبكة المرجعية $a = 4.684 \text{ \AA}$ و $b = 3.425 \text{ \AA}$ و $c = 5.129 \text{ \AA}$.

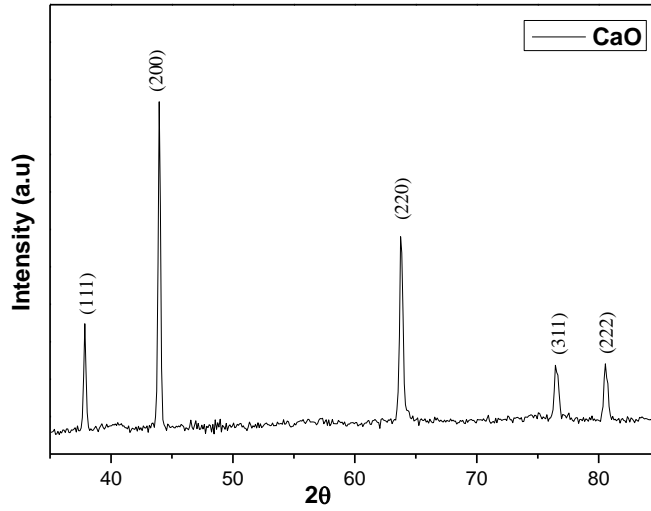
تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية أحادية الميل بالعلاقة الآتية [16]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (2)$$

حيث $\beta = 99.47^\circ$.

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد النحاس $a = 4.69 \text{ \AA}$ و $b = 3.41 \text{ \AA}$ و $c = 5.01 \text{ \AA}$.

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الكالسيوم.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم.

تمّ تحديد قرائن ميلر لأكسيد الكالسيوم بمقارنة الطيف في الشكل (4) مع البطاقة المرجعية رقم (37-1497) العائدة لأكسيد الكالسيوم في بنك المعلومات *JCPDS*. تبين أنّ أكسيد الكالسيوم يتمتع ببنية مكعبية (cubic) ومجموعة تناظر فراغية $Fm3m$ وثابت الشبكة البلورية له $a = 4.810\text{Å}$.

تمّ تعيين قيمة ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة [10,17]:

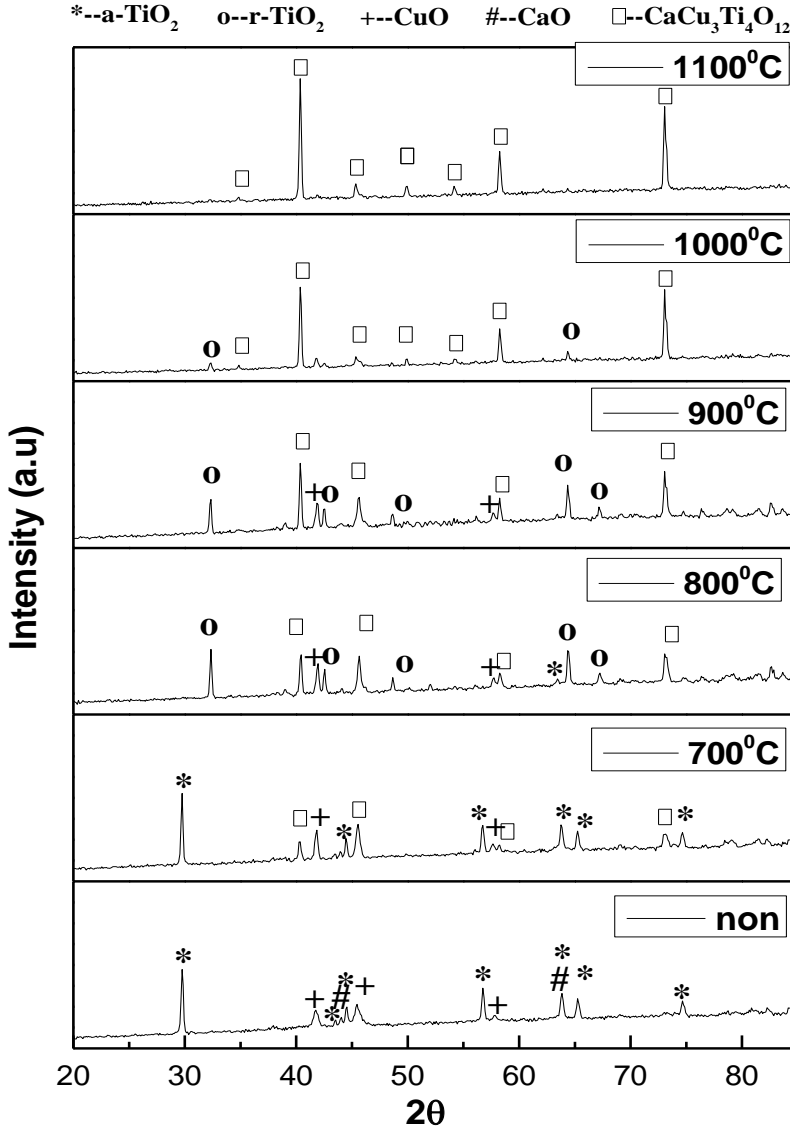
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الكالسيوم $a = 4.7844\text{Å}$.

4 - 2 - تحديد درجة الاصطناع المثلى للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$

تمّ دراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضّرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية بغية التحقق من تشكّل المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ وتحديد درجة الحرارة المثلى لاصطناعه ولأجل ذلك تمّ سحب طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضّرة

والمكبوسة على شكل أقراص قبل التلدين وبعده ضمن مجال حراري (700 – 1100)°C. يبين الشكل (5) مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب.

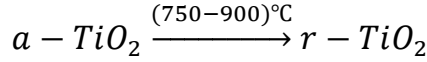


الشكل (5) أطيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ عند درجات حرارة مختلفة.

بمقارنة شدّات ومواقع قمم الانعراج التي تمّ الحصول عليها مع البطاقات المرجعية الموجودة في بنك المعلومات *JCPDS* تبين أنّ المركّب المطلوب بدأ بالتشكّل عند الدرجة 700°C واكتمل تشكّله عند الدرجة 1100°C حيث اخفت جميع القمم العائدة إلى المواد الأولية. كما بينت نتائج انعراج الأشعة السينية ظهور طور الروتيل لأكسيد التيتانيوم عند الدرجة 800°C وهذا الطور ناتج عن تحول أكسيد التيتانيوم من طور الأناتاس إلى طور الروتيل. إن ظهور طور الروتيل لأكسيد التيتانيوم لن يؤثر على تشكل الطور المطلوب $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ كمركب وسطي خلال عملية الاصطناع. نلاحظ من الشكل (5) قبل عملية التلدين أنّ كل القمم تعود إلى الأكاسيد الأولية والمسحوق عبارة عن خليط من المواد غير المتفاعلة. بتلدين المركّب عند الدرجة 700°C لوحظ ظهور قمم تعود إلى المركّب المراد تحضيره بشدّات ضعيفة عند الزوايا ($2\theta = 40.33, 45.52, 58.25, 73.08$) مقارنة مع القمم التي تعود للأكاسيد الأولية إلا أنّ المسحوق لا يزال يحتوي على العديد من الأطوار الأخرى مما يشير إلى عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة وهذا مادفع إلى رفع درجة حرارة التلدين إلى درجات حرارة أعلى من 700°C .

عندما تمّ تلدين المركّب عند الدرجة 800°C لمدة ست ساعات لوحظ تناقص في شدّات القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية وظهور قمم انعراج عند المواقع ($2\theta = 32.34, 42.55, 48.67, 64.42, 67.25$)° أكسيد التيتانيوم من طور anatase إلى طور rutile ، كما لوحظ أيضاً زيادة في شدّات القمم التي تعود للمركب $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. نلاحظ أنّه لم يكتمل اصطناع المركّب $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ عند درجة الحرارة 800°C وزمن تلدين 6h. عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 900°C نلاحظ تناقص في شدّات قمم الأكاسيد الأولية واختفاء كل القمم العائدة لثنائي أكسيد التيتانيوم طور anatase وبدء تناقص شدّات القمم العائدة

طور روتيل، وهذا يعني أن التحول الطوري من اناتاس إلى روتيل انتهى عند حوالي الدرجة 900°C ويتوافق هذا مع العمل العلمي [18]، حيث أن التحول الطوري هذا تم في المجال الحراري وفق المعادلة الآتية [18,14]:

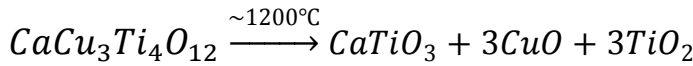


لوحظ أيضاً عند درجة الحرارة هذه زيادة في شدات القمم المميزة للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1000°C تبين من الشكل (5) اختفاء أغلب القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية والطور الغالب عند درجة الحرارة هذه هو الطور المكعبي للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

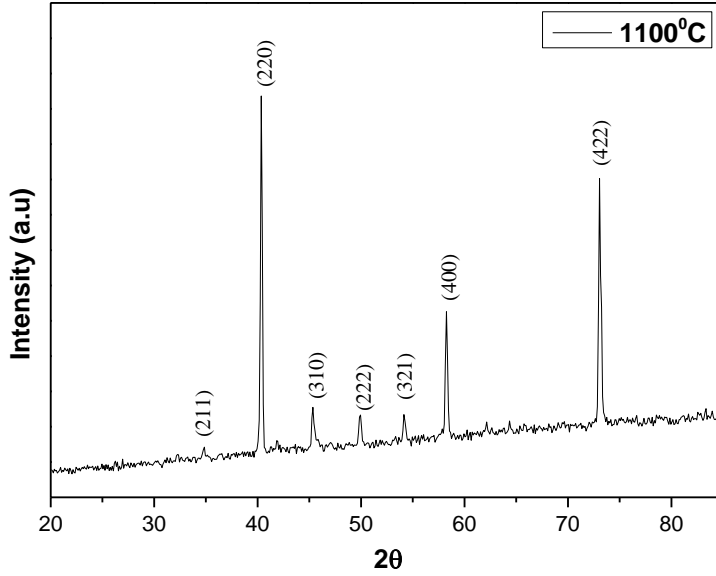
عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1100°C لوحظ اكتمال تشكل المركب حرارياً وبشدات عالية أي تم الحصول على طور وحيد عائد للمركب المراد اصطناعه. لم يلاحظ عند هذه الدرجة وجود أية قمم تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على أن الدرجة 1100°C هي درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

لم يتم زيادة درجة الحرارة أعلى من 1100°C لأنه بناءً على الدراسات المرجعية فإن المركب غير مستقر عند الدرجة 1200°C ويتفكك إلى $CaTiO_3$ و CuO و $r - TiO_2$ وفق المعادلة الآتية [18]:



4 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$

يبين الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملن عند درجة الحرارة 1100°C مدة ست ساعات.



الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب والمُلدّن عند الدرجة 1100°C .

تمّ تحديد قرائن ميلر للمركب المحضّر بمقارنة طيف الانعراج في الشكل (6) الذي تمّ الحصول عليه مع البطاقة المرجعية رقم (1360) في قاعدة البيانات ICSD وتبيّن أن المركب يتبلور وفق البنية البلورية المكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية Im-3.

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ. ومن ثمّ تمّ تعيين قيم ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة (3).

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة:

$$V = a^3 \quad (4)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

الجدول (2)

$2\theta^\circ$	$d_{exp}(A^\circ)$	$a (A^\circ)$	(hkl)
34.7734	2.9933	7.3320	(211)
40.3637	2.5926	7.3330	(220)
45.3631	2.3196	7.3351	(310)
49.9076	2.1201	7.3443	(222)
54.1939	1.9637	7.3474	(321)
58.2651	1.8373	7.3492	(400)
73.0921	1.5021	7.3587	(422)

كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $a = 7.3428^\circ A$ وهي قريبة من البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية [17]. تم حساب حجم وحدة الخلية الأساسية وكانت قيمته مساوية لـ $V = 395.9026^\circ A^3$.

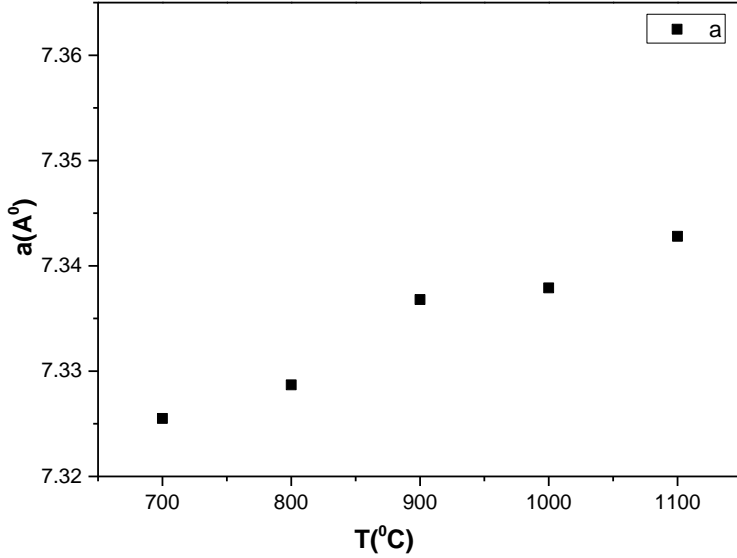
تم حساب قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية الأساسية للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ بدءاً من بداية تشكله عند الدرجة $700^\circ C$ وحتى اكتمال اصطناعه عند الدرجة $1100^\circ C$.

يبين الجدول (3) ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمركب المحضر عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (3)

$T(^\circ C)$	$a (A^\circ)$	$V(^\circ A^3)$
700	7.3255	393.1147
800	7.3287	393.6234
900	7.3368	394.9256
1000	7.3379	395.1003
1100	7.3428	395.9026

يبين الشكل (7) تغيرات ثابت الشبكة البلورية a بدلالة درجة حرارة التلدين للمركب $.CaCu_3Ti_4O_{12}$



الشكل (7) تغيرات ثابت الشبكة البلورية a بدلالة درجة حرارة التلدين للمركب $.CaCu_3Ti_4O_{12}$

نلاحظ من الشكل (7) أن قيم ثابت الشبكة البلورية تزداد بشكل طفيف مع زيادة درجة حرارة التلدين ويمكن أن يعود ذلك إلى تحسن البنية البلورية واكتمال اصطناع المركب $.CaCu_3Ti_4O_{12}$ عند الدرجة $1100^{\circ}C$ ، حيث عند هذه الدرجة كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية أقرب إلى البطاقة المرجعية.

تم حساب عرض قمم الانعراج عند منتصف شدتها العظمى (FWHM) من أجل حساب حجم الحبيبات البلورية والانفعال في المادة [19,20,21]، حيث يرجع تعريض القمة إلى عاملين مختلفين هما: حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي. يتم تحديد تأثيرات حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي في أطراف الانعراج للعينات التجريبية. يكون للقمة الملاحظة في طيف انعراج الأشعة السينية عرضاً β مساوياً ل:

$$\beta = \beta_{crystallite} + \beta_{strain} \quad (5)$$

حيث $\beta_{crystallite}$ و β_{strain} هي التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي على الترتيب [20].

يعطى التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية الصغير $\beta_{crystallite}$ بمعادلة Scherrer على النحو:

$$\beta_{crystallite} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (6)$$

حيث θ زاوية انعراج براغ و D الحجم الوسطي للحبيبات البلورية (حجم التبلور) و λ طول موجة الأشعة السينية و k ثابت يساوي تقريباً الواحد.

بينما يعطى التعريض الناتج عن الانفعال الشبكي بالعلاقة:

$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \tan\theta \quad (7)$$

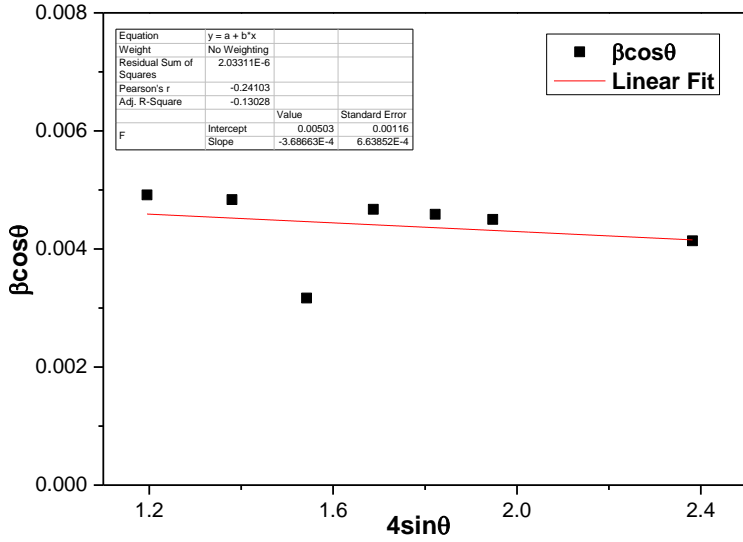
حيث ε الانفعال في العينة المدروسة.

وبالتالي يمكن الحصول على العلاقة الخطية التي تحتوي على حجم التبلور والانفعال على النحو الآتي:

$$\beta\cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (8)$$

تم تحديد حجم التبلور والانفعال في العينات المحضرة باستخدام معطيات انعراج الأشعة السينية حيث تم رسم المنحنيات البيانية لتغيرات $\beta\cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$.

يبين الشكل (8) تغيّرات $\beta\cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$ للمركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ المدن عند الدرجة 1100°C .



الشكل (8) تغيّرات $\beta\cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$ للمركب *CCTO* الملدن عند الدرجة 1100°C .

تمّ حساب الانفعال من ميل الخط البياني السابق وكان مساوياً $\varepsilon = -3.69 \times 10^{-4}$ ومن نقطة التقاطع مع المحور $\beta\cos\theta$ تمّ حساب حجم الحبيبات وكانت قيمتها مساوية $D = 35.6\text{nm}$. تدل الإشارة السالبة إلى أن الانفعال الحاصل هو انفعال انضغاطي.

الاستنتاجات:

- 1- تم اصطناع المركب $CaCu_3Ti_4O_{12}$ انطلاقاً من الأملاح والأكاسيد الأولية بطريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.
- 2- بينت دراسة XRD أن ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية ($I4_1\amd$) ويتبلور أكسيد النحاس وفق البنية البلورية أحادية الميل وينتمي إلى المجموعة الفراغية $C2/c$ ، بينما يتبلور أكسيد الكالسيوم وفق بنية مكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية ($Fm3m$).
- 3- بينت الدراسات البنيوية حدوث تحول طوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور الاناتاس إلى طور الروتيل في المجال الحراري $(800 - 900)^\circ C$.
- 4- وجد أن درجة الحرارة المثلى لتشكيل المركب $CCTO$ هي $1100^\circ C$.
- 5- وجد أن المركب $CCTO$ يتمتع ببنية مكعبية متمركزة الحجم ومستقرة على مجال واسع من درجات الحرارة.
- 6- تم حساب ثابت الشبكة البلورية وحجم الحبيبات للمركب $CCTO$ وتبين وجود انفعال انضغاطي في البنية.

التوصيات:

- 1- دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضر
- 2- دراسة تأثير استبدال الكالسيوم والنحاس بعناصر أخرى على خصائص المركب
- 3- استخدام المركب المحضر في التطبيقات الالكترونية.

References:

- [1] Yanyan He, Ting Liu, Yebin Xu, Jingyuan Zhao, Zeming Du, Synthesis of the giant dielectric constant oxide $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via ethylenediaminetetraacetic acid precursor, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 1181–1184.
- [2] Dun-Lu Sun, Ai-Ying W and Shao-Tang Yin, (2008) Structure, Properties, and Impedance Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Sol–Gel Process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** 169-173.
- [3] Chao Xu, Xuotong Zhao, Lulu Ren, Jianjie Sun, Lijun Yang, Jing Guo, Ruijin Liao, (2019) Enhanced electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering: Role of Zn and Al co-doping, *Journal of Alloys and Compounds* **792** 1079-1087.
- [4] Chih-Ming Wang, Kuo-Sheng Kao, Shih-Yuan Lin, Ying-Chung Chen, Shang-Chih Weng, (2008) Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** 608–610.
- [5] R. M. Ramadan, Ahmad M. Labeeb, Azza A. Ward, Ahmed M. H. Ibrahim, (2020) New approach for synthesis of nano- sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powder by economic and innovative method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03490-9>.
- [6] Tao Li, Renzhong Xue, Junhong Hao, Yuncai Xue, Zhenping Chen, (2011) The effect of calcining temperatures on the phase

purity and electric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* **509** 1025–1028.

[7] Mohsen Ahmadipour, Mohd Fadzil Ain, Zainal Arifin Ahmad, (2016) A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application, *Nano-Micro Lett.* DOI 10.1007/s40820-016-0089-1.

[8] Sara Kawrani, Madona Boulos, David Cornu, and Mikhael Bechelany (2019) From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties, *ChemistryOpen* **8** 922–950.

[9] X. W. Wang, P. B. Jia, X. E. Wang, B. H. Zhang, L. Y. Sun, Q. B. Liu, (2016) Calcining temperature dependence on structure and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *J Mater Sci: Mater Electron* DOI 10.1007/s10854-016-5366-8.

[10] Chih-Ming Wang, Shih-Yuan Lin, Kuo-Sheng Kao, Ying-Chung Chen, Shang-Chih Weng (2010) Microstructural and electrical properties of $CaTiO_3$ – $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* **491** 423–430.

[11] Seunghwa Kwon, Chien-Chih Huang, M.A. Subramanian, David P. Cann, (2009) Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *Journal of Alloys and Compounds* **473** 433–436.

[12] Smart LE, Moore EA. Solid state chemistry: an introduction. CRC press; 2012 May 29.

[13] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.

[14] Lucas Lion Kozlinskei, Alisson T. de Andrade Paes, Edson Cezar Grzebielucka, Christiane Philippini F. Borges, André Vitor Chaves de Andrade, Eder Carlos F. de Souza, Sandra Regina M. Antunes, (2020) Processing influence in the CaCu₃Ti₄O₁₂ electrical properties, *Applied Physics A* 126:447
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03629-9>.

[15] Gaurav K. Upadhyay, Jeevitesh K. Rajput, Trilok K. Pathak, Vinod Kumara,c, L.P. Purohit, (2018) Synthesis of ZnO:TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light, *Vacuum* doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.026>.

[16] Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, (2018) Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, *Materials Research*. **21**.

[17] A. Rajabtabar-Darvishi, LI Wei-li, O. Sheikhejad-Bishe, WANG Li-dong¹, LI Xiao-liang¹, LI Na¹, FEI Wei-dong, (2011) Effects of synthesis technique on dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 400-404.

[18] - X. H. Zheng, J. Xiao, X. Huang, D. P. Tang, X. L. Liu, (2011) Formation behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ from CaTiO₃, CuO and TiO₂, *J Mater Sci: Mater Electron* 22:1116–1119 DOI 10.1007/s10854-010-0269-6.

- [19]- Speakman SA. "Estimating crystallite size using XRD". MIT Center for Materials Science and Engineering. 2014.
- [20]- Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., & Kumari, B. S. (2014). X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014.
- [21]- Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122021.