القدرة الكهروحرارية في المركبات Fe-Cr-Al المغناطيسية

كاظم احمد محمد
قسم الفيزياء/كلية التربية
جامعه الموصل

صبري جاسم محمد
قسم الفيزياء/كلية التربية
جامعه تكريت

عبدالله محمود علي
قسم الفيزياء/كلية التربية
جامعه تكريت

الخلاصة

تم في هذا البحث القيام بدراسة القدرة الكهروحرارية المتولدة في عينات سبيكة الحديد– كروم –ألمنيوم $Fe_{0.70-x}Cr_xAl_{0.30}$ (X=0.10, 0.20, 0.30, 0.35,) نسب أوزان ذرية) في مدى درجات الحرارة 300 K إلى 500 K بينت نتائج هذه الدراسة أن الإلكترونات هي الحاملات الأكثرية للشحنة في هذه العينات وان معامل القدرة الكهروحرارية يزداد في العينات جميعها بزيادة كلا من درجة الحرارة وتركيز عنصر الكروم في السبيكة .

المقدمة

اكتشفت الظاهرة الكهروحرارية من قبل العالم سيباك واقترنت تسميتها باسمة . وتأثير سيباك عبارة عن نشوء قوة دافعة كهربائية نتيجة حدوث فرق في درجات الحرارة عند نقاط اتصال مادتين في دائرة كهربائية مفتوحة . أن معرفة معامل سيباك يزودنا بفكرة تحول الطاقة الحرارية إلي طاقة كهربائية (1) , ومنذ ذلك الوقت تركز الاهتمام على معرفة المواد التي لها كفاءة عالية في التحول الكهروحراري بقصد استخدامها عمليا في التطبيقات الصناعية (2) . يؤثرمقدار الانحدار الحراري على انتقال الطاقة في المعادن , ويتسبب في إعادة توزيع سرعاتها الحرارية بصورة بسيطة ,ولهذا السبب فانه من غير الممكن أن تتولد فيها قوة دافعة كهر وحرارية عالية . أما في المواد شبة الموصلة فأن تغير درجة الحرارة يسبب تغيرا في حاملات الشحنة وطاقاتها الكامنة , ولهذا فسوف تتولد قوة دافعة كهر وحرارية عالية(3) .

أجريت العديد من الدراسات المتعلقة بكيفية اعتماد معامل سيباك على نوعية شبة الموصل , فاتضح بأن مقدار قيمة معامل سيباك تكون واطئة لأشباه الموصلات النقية (intrinsic) (4) وتحصل نفس الحالة في أشباه الموصلات التي تكون فيها مستويات الطاقة منحلة (5).تكون قيمة معامل سيباك عالية في أشباه الموصلات غير النقية(Extrinsic) التي تكون فيها مستويات الطاقة غير منحلة

(6) . أوضحت الدراسات المتعلقة بتأثير تركيز حاملات الشحنة على قيمة معامل سيباك أن زيادة تركيز حاملات الشحنة يؤدي ألي خفض قيم معامل سيباك (7) . أجريت دراسات (8) حول تأثير نوعية شبه الموصل على معامل سيباك فوجدوا تولد قيمة واطئة لمعامل سيباك في المواد شبة الموصلة النقية (Intrinsic) ، كذلك تولد قيما عالية لمعامل سيباك في المواد شبه

الموصلة الشائبة (Extrinsic) . أظهرت نتائج معامل سيباك للمركب الثلاثي Cu Ge 2P3 أن قيم مستويات طاقة فيرمي المعتمدة على درجة الحرارة تتراوح بين(0.1-0.5eV)(9). كما قلت القيمة المطلقة للقدرة الكهروحرارية في المركب (TM_x-Ti-S_2 إذ أن TM=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) وان (X= 1/3, 0.2 ,0.15 ,0.10) مع زيادة درجة الحرارة) (10 . إن كون معامل سيباك في المركب (Fe-Co-O4) موجبا عند درجات الحرارة الواطئة (11) ,وهذا يعني أن حاملات الشحنة من النوع الموجب (p-type) ٠أما عند ارتفاع درجة الحرارة فتكون قيمة معامل سيباك سالبة وهذا يدل على أن حاملات الشحنة أصبحت من النوع السلب (n-type). أن التوصيل الإلكتروني العالى عند ارتفاع درجة الحرارة ربما يتسبب في توليد حركة كبيرة للإلكترونات التي تهيج مستويات أخرى من الحالات المتوقعة لمستويات Co^{+2} . وفي حالة كون التوصيل من النوع الموجب (p-type) والذي يظهر عند درجات الحرارة الواطئة يفهم على أنة يسبب تأكسد Co^{+3} في العينة. تناولت دراسات أخرى السبيكة الثنائية $Fe_{1-x}V_x)_3Al$) والتي تحوي على ذرات حديد في المركب (Fe_3Al) والتي يستبدل بعض منها بذرات من عنصر الفاناديوم (V) وظهر أن المركب Fe_3Al يتبلور بتركيب أل) Fcc) (12) .

استخدمت تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction) في دراسة السبيكة ($Fe_xMn_{0.7-x}Al_{0.30}$) وتبين من خلال خطوط الطيف العريض (قمة عريضة) بان لهذه السبيكة خصائص مركب وان لها خواصا فير ومغناطيسية وبارامغناطيسة وتركيبا بلوريا نوع (bcc). تم دراسة تأثير أو كسيد الكادميوم CdO على معامل سيباك في اكاسيد العناصر الانتقالية الأحادية ووجد بانه يزداد بزيادة درجة الحرارة (14) ٠أوضحت دراسة تأثير تركيز أو كسيد المنغنيز الأحادي MnO على التوصيلية الكهربائية ومعامل سيباك في عينات العناصر الانتقالية الأحادية (NiO, CoO, CuO) فوجد أن التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة تركيز MnO وان معامل سيباك يقل (إلى حد النسبة X=0.5) ومن ثم تقل التوصيلية الكهربائية ويزداد معامل سيباك عند النسب الأكبر (X=0.5) (15) ٠قيست المقاومة الكهربائية ومعامل سيباك للمركب الثلاثي (Ce-:TM-Ge)(إذ أن TM=Ni,Pd,Pt) كدالة لدرجة الحرارة في درجات الحرارة الواطئة . أظهرت النتائج وجود قمة موجبة أحادية للقدرة الكهروحرارية في حالة وجود العنصر (Ni) ضمن تركيب المركب الثلاثي , بينما توجد قمة موجبة ثانوية للقدرة الكهروحرارية عند وجود العنصر(Pd) والعنصر(Pt) ضمن تركيب المركب وسجلت أيضا قمة سالبة للقدرة الكهروحرارية عند ارتفاع درجة الحرارة (16) . تم

قياس التأثيرية المغناطيسية والمقاومة الكهربائية ومعامل سيباك للمركب ($Ce_xLa_{1-x}PdSn$) (إذ إن X = 0.3,0.4, 0.5, 0.7, 1) أظهرت نتائج هذه الدراسات أن لهذا المركب تركيب معقد عند درجات الحرارة الواطئة (17).

يهدف هذا البحث إلى دراسة معامل سيباك بوصفها دالة لدرجة الحرارة لعينات المركب المغناطيسي Fe-Cr-Al في مدى درجات الحرارة

(300-500)K ومقارنة نتائج هذه الدراسة مع نتائج الدراسات المتشابهة للمركبات Fe-Mn-Al و Fe-Co-Al في نفس المدى من درجات الحرارة .

التقنية التجريبية

يتم تحضير هذه العينات بتهيئة الكميات المناسبة من العناصر الأساسية لهذه السبائك وهي الحديد ،Fe والألمنيوم ، Al والعنصر المغناطيسي الانتقالي الكروم Cr ذا النقاوة العالية . تخلط هذه العناصر بصورة جيدة وتصهر في فرن قوسي تحت ظرف جو خامل من غاز ألا ركون (18) وتقلب العينة وتكرر عملية الصهر عدة مرات لضمان عملية تجانس مكونات السبيكة الناتجة .

يتم تحديد نوع حاملات الشحنة باستخدام طريقة المجس الساخن (Hot Probe Method) التي يتوقف عملها على ظاهرة التأثير الكهروحراري . تتكون الدائرة الكهربائية من كلفانومتير وكاوية حرارية ذات قدرة (15W) موصولة بسلك إلى القطب الموجب للكلفانوميتر وسلك آخر متصل برأس مدبب موصول بالقطب السالب للكلفانوميتر . يتم تسخين الكاوية وملامسة نهايتها المدببة بالعينة ، ويجري تحديد اتجاه انحراف المؤشر الكلفانوميتر .

تعتمد الطرق المتبعة لقياس معامل سيباك على استحداث فرق في درجات الحرارة على طرفي العينة بعد ربط مسخن حراري (Heater) على أحد طرفيها , وربط الطرف الآخر من العينة بنقطة مرجعية . يولد الانحدار الحراري قوة دافعة كهربائية تظهر كفرق جهد على طرفي العينة . ولغرض قياس درجة الحرارة يثبت زوج من المزدوج الحراري (Thermocouples) من نوع نحاس – كونستنتان (Cu-Constantan) في كل من القرص العلوي والسفلي لقياس درجة الحرارة لوجهي العينة T2,T1 على التوالي ،يكون متوسط درجة حرارة العينة مساويا إلى ΔT حيث أن { $T = (T_1+T_2)/2$ }. أما الفرق في درجات الحرارة ΔT فيكون مساويا إلى ($\Delta T = T_1-T_2$) فإذا كانت ΔV تمثل القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الفرق في درجات الحرارة بين طرفي العينة فان معامل سيباك للقدرة المفتوحة (Open circuit) يكون مساويا إلى :($S = \Delta V/\Delta T$) . يوضح الشكل (1) الدائرة الكهروحرارية المستخدمة في قياس معامل سيباك وقد تم تصنيع حامل العينة من مادة النحاس

بحيث يلائم أبعاد العينات المستخدمة في إيجاد معامل سيباك . استخدمت أجهزة قياس رقمية (Digital Display) وذات دقة 1 مايكروفولت نوع (Keithley177DMM) لقياس فروق الجهد المختلفة. وقد أستخدم مسيطر حراري لتثبيت درجة حرارة القرص السفلي , وذلك بالاعتماد على عملية تدوير الماء بداخلة لضمان استمرار امتصاص الحرارة من القرص السفلي (Heat Sink) . هناك عدد من الصعوبات والمشاكل تم معالجتها لتقليل نسبة الخطأ في القياسات ومنها : محاولة الحصول على عينات مستوية الاوجة لضمان التوصيل الميكانيكي الجيد مع حامل العينة . كما تم عزل المزدوجات الحرارية كهربائيا عن حامل العينة باستخدام مواد عازلة كالورنيش وورق المايكا (18) . ولتفادي مشكلة تأكسد حامل العينة النحاسي بسبب درجة الحرارة العالية ,ونشوء طبقة من ألا وكسيد بينة وبين العينة مما يؤدي إلى حصول نتائج غير دقيقة , فتم معالجته وذلك بطلاء حامل العينة بمادة الكروم النقي . (19)

النتائج والمناقشة

يلاحظ من الشكل (2) أن إشارة القدرة الكهروحرارية سالبة وهذه دلالة على أن الحاملات الأغلبية للشحنة هي الإلكترونات وقد تبين من الشكل أن مقدار القدرة الكهروحرارية عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة ولجميع النماذج المستخدمة, اكبر قيمة ،قد يعود ذلك إلى تغلب التشتت الشبيكي أو التشتت بالفونونات بفعل تغير سرعة انجراف حاملات الشحنة المتفاعلة مع الفونونات (20) . وان مقدار القدرة الكهروحرارية يزداد بزيادة تركيز الكروم في السبيكة وان سبب هذه الزيادة يعود إلى ذرات المادة المضافة في التركيز البلوري وتؤدي إلى تشويه الجهد الدوري في البلورات وتسبب احتمالية حدوث تشتت الإلكترونات الحاملة للشحنة بالتأين وبالتالي نقصان في تحركيه الحاملات (21) . ولوحظ أيضا أن مقدار القدرة الكهروحرارية يقل خطيا وببط مع زيادة درجة الحرارة لكل النماذج المستخدمة في الدراسة والسبب في انخفاض قمة القدرة يعود إلى الزيادة في تحركيه حاملات الشحنة والتفاعلات الحاصلة بين الفونونات ذاتها (فونون– فونون) بارتفاع درجة الحرارة ، وفضلا عن ذلك فان التيار الكهربائي عندما يحمل بواسطة نوع واحد من حاملات الشحنة فان ذلك يؤدي إلى خفض مقدار القدرة مع زيادة عدد الحاملات من النوع الواحد (22) وتراكم هذه الحاملات عند حدود العينة بتأثير الانتشار من الطرف الساخن إلى الطرف البارد بفعل المجال الكهربائي وهذا ما يتفق مع نتائج التوصيلية الكهربائية للسبائك نفسها (23) ، والتي تقل فيها التوصيلية الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة . وحيث إن العلاقة بين القدرة الكهروحرارية

والتواصلية الكهربائية في أشباه الموصلات تكون عكسية (24) ،وفي مدى درجات الحرارة $T > 350\ K$ يكون الانخفاض ملحوظا ويعزى هذا الانخفاض إلى وجود اكثر من مستوي للشوائب في فجوة الطاقة وبطاقات تأين مختلفة (25) وكذلك بسبب حدوث عمليات التصادم بين الفونونات (26). نلاحظ من الشكل (3) أن مقدار القدرة الكهروحرارية يزداد مع زيادة تركيز عنصر الكروم في السبيكة وأن أعلى زيادة لمقدار القدرة الكهروحرارية سجلت عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة والسبب في هذا يعود إلى حدوث تشتت الفونونات بواسطة الإلكترونات (27) . كما يوضح الشكل (3) أن مقدار القدرة الكهروحرارية يقل أيضا وبشكل ملحوظ ومنتظم مع زيادة تركيز عنصر الكروم يوم في السبيكة . ألا انه يلاحظ عند درجة لحرارة $T = 450\ K$ أن مقدار القدرة للسبيكة الحاوية على ($X=0.35$) يقل بشكل مختلف عن باقي العينات وهذا يدل على أن مقدار القدرة الكهروحرارية يقل نتيجة لحدوث التصادمات بين الفوفونات (28) . أما الزيادة في قيمة القدرة الكهروحرارية عند زيادة التركيز فيعود إلى قلة تحركيه الحاملات بسبب تأثير تركيز عنصر الكروم في السبيكة والذي يؤدي إلى زيادة احتمالية تشتت الإلكترونات (29) , وان هذه الزيادة في قيمة القدرة الكهروحرلرية مع زيادة نسبة تركيز الكروم في المركب والتي تؤدي إلى خفض تركيز حاملات الشحنة تعود من جهة أخرى مرافقة لزيادة الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة مع زيادة نسبة التركيز, وهذا يتفق مع نتائج دراسة المصدر (30) على المركب ($Co_{1-x}Al_xAl$) وكذلك دراسة المصدر (31) على المركب ($Cu_{2-x}\ T$) والتي توضح أن السبب في تغير مقدار القدرة الكهروحرارية ربما يعود إلى تغير الكتلة الفعالة مع زيادة نسبة التركيز وأن انخفاض قيمة القدرة الكهروحررية عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة يرجع إلى كون النماذج المستخدمة في الدراسة من أشباه الموصلات المنحلة بدرجة كبيرة ، والذي يؤدي إلى زيادة عمليات تشتت الحاملات مع بعضها ومع الشوائب المتأينة. يلاحظ من الجدول (1) أن قيمة القدرة الكهرحرارية تزداد مع زيادة تركيز الكروم وتكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وتكون هذه الزيادة لجميع درجات الحرارة . تتفق هذه النتائج مع نتائج دراسة المصدر للسبائك الحاوية على عنصر المنغنيز(27) والتي كانت فيها أشباه موصلات من النوع (n-type) وان مقدار القدرة الكهروحرارية فيها يقل تدريجيا مع زيادة درجة الحرارة ويزداد بزيادة نسبة تركيز المادة المضافة . آلا أن نتائج الدراسة المتعلقة بالسبائك الحاوية على عنصر الكوبالت أوضحت أن نوعية حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات ويزداد مقدار القدرة الكهروحرارية مع زيادة درجة الحرارة ومع زيادة نسبة تركيز الكوبالت ويعود سبب ذلك إلى أن التركيب الإلكتروني للكوبالت فيه اختلاف عما هو التركيب

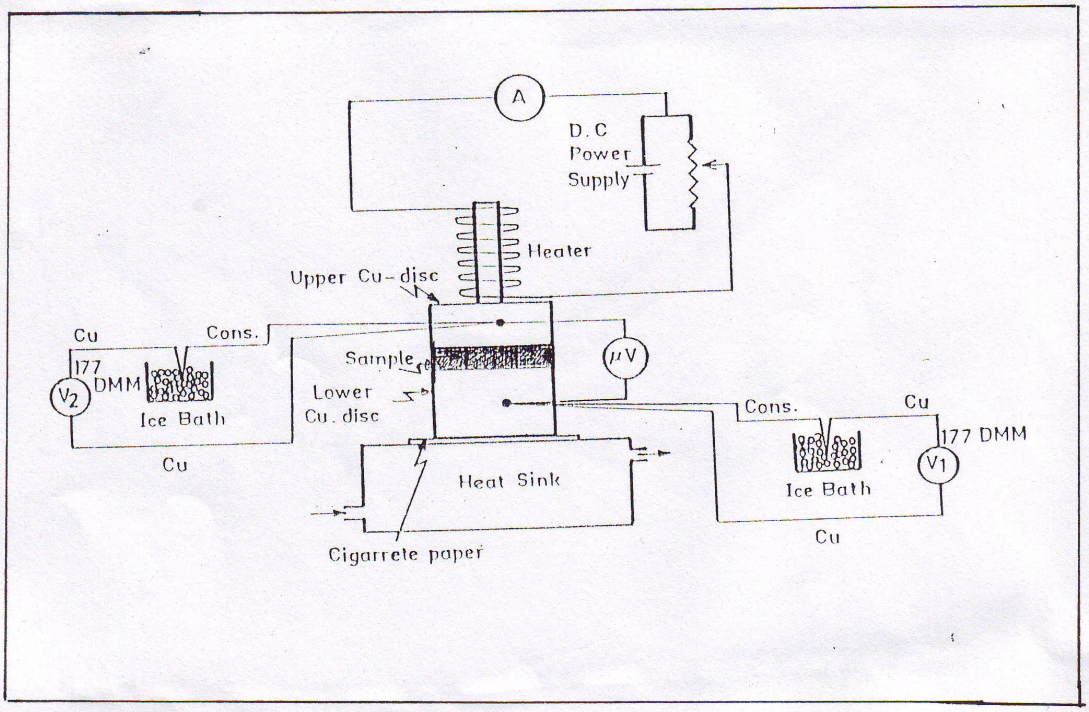
للكروم والمنغنيز اللذان يحتوي غلافهما الخارجي على (3d 4S) وهذا يؤدي إلى احتمالية حدوث إحلال لذرات الكوبالت محل ذرات الحديد وهذا ما أوضحت الدراسة المصدر (32) .

الاستنتاجات

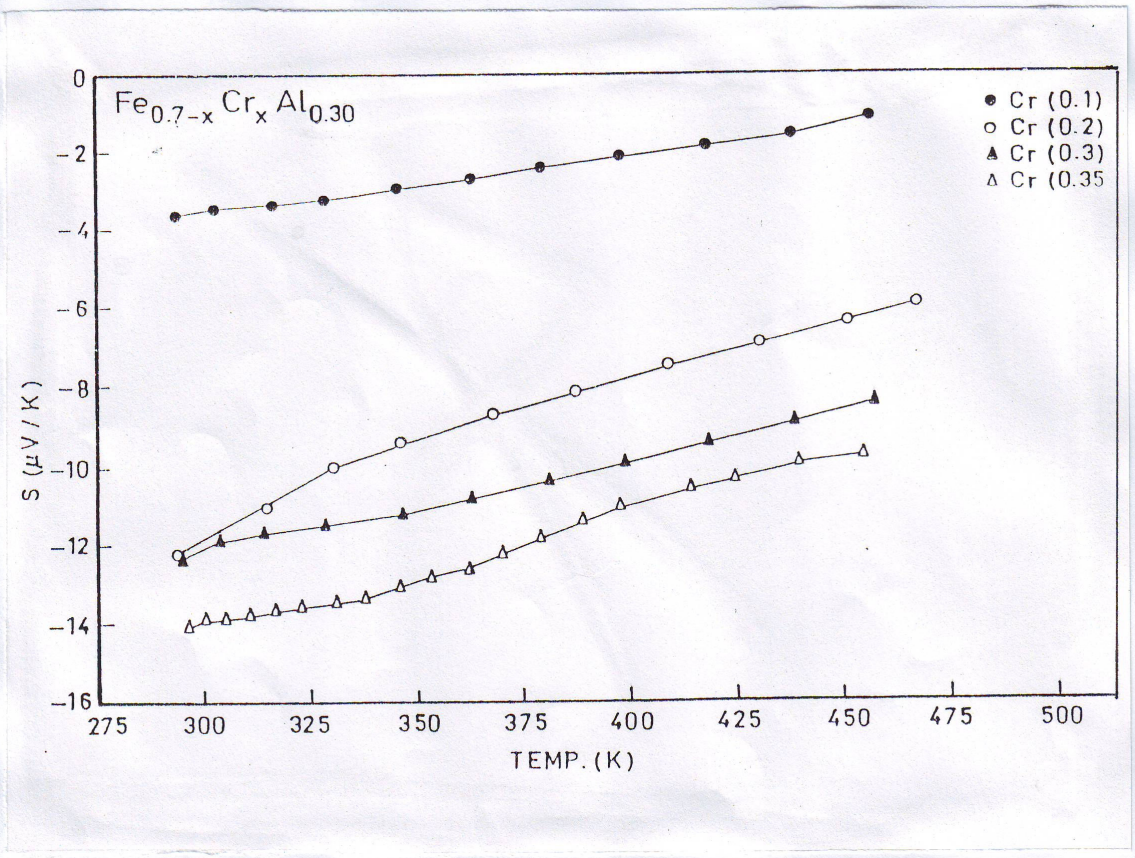
تم في هذا البحث دراسة التأثير الكهروحراري في $Fe_{0.70-x}Cr_xAl_{0.30}$ ولقيم المساوية X إلى (0.35 , 0.30 ,0.20, 0.10) في مدى درجات الحرارة 300 K إلى 500 K وتم التوصل إلى عدد من النتائج منها : أظهرت القدرة الكهروحرارية إشارة سالبة دلالة على أن حاملات الشحنة الأغلبية هي الألكترونات، وتزداد القدرة الكهروحرارية بزيادة تركيز الكروم في السبيكة وتقل بارتفاع درجة الحرارة.

الجدول (1) يوضح قيمة القدرة الكهروحرارية (معامل سيباك) عند درجات الحرارة 300 K, 350 K, 400 K, 450 K $Fe_{0.70-x}Cr_x Al_{0.30}$

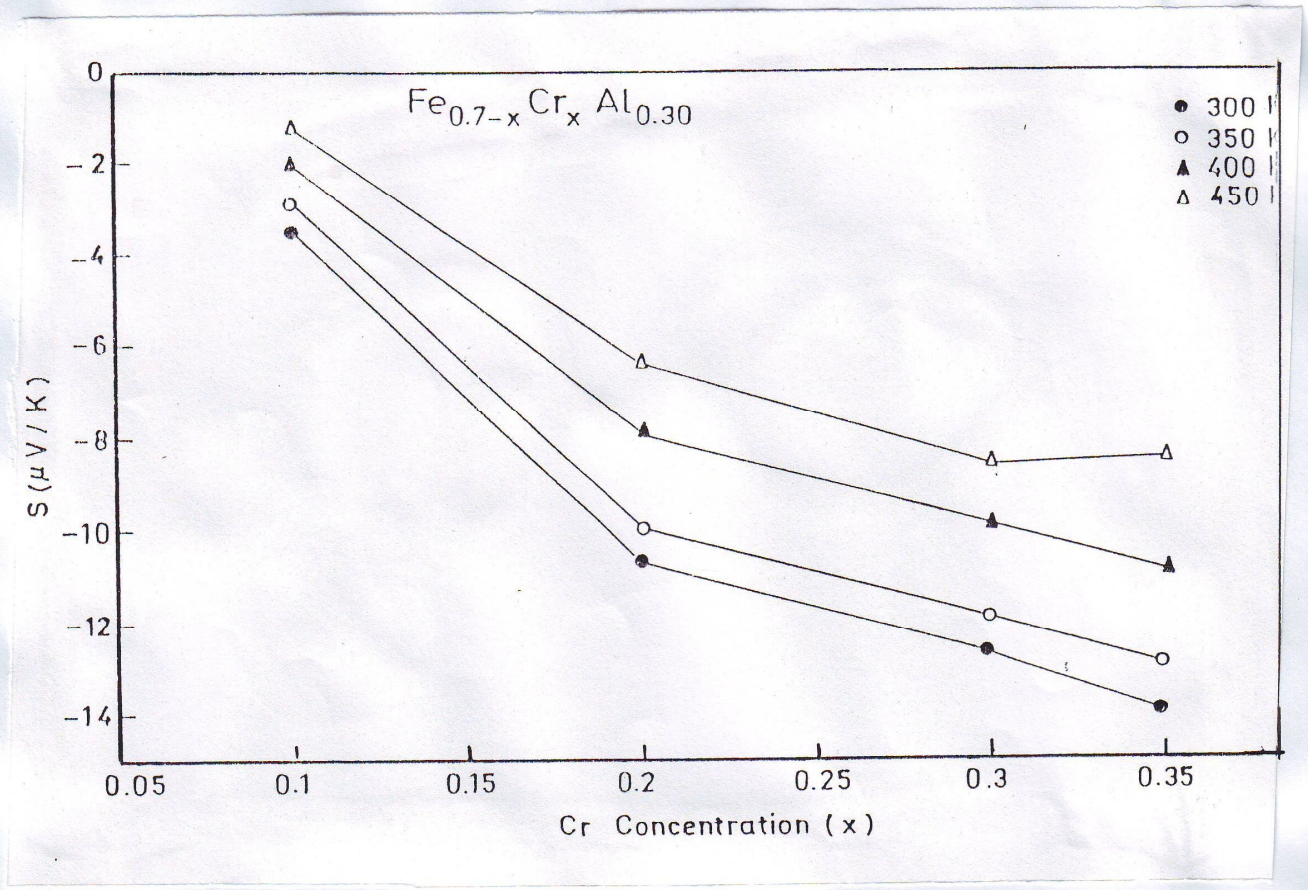
الصيغة الكيميائية	S (μV/ K)			
	300K	350K	400K	450 K
$Fe_{0.60}Cr_{0.10} Al_{0.30}$	-3.4	-2.9	-2.1	-1.3
$Fe_{0.50}Cr_{0.20} Al_{0.30}$	-10.7	-9.2	-7.9	-6.4
$Fe_{0.40} Cr_{0.30} Al_{0.30}$	-12.2	-11.9	-9.9	-8.6
$Fe_{0.35} Cr_{0.35} Al_{0.30}$	-13.9	-12.9	-10.9	-8.5



الشكل (1) يوضح الدائرة الكهروحرارية المستخدمة في قياس معامل سيباك



الشكل (2) يوضح تغير القدرة الكهروحرارية (S) مع درجة الحرارة (T (K
وتركيز الكروم .



الشكل (3) يوضح علاقة القدرة الكهروحرارية (S) مع تركيز الكروم (Cr- Conce.)

المصادر

1.Bowerst R., A.J .Cornish , (1959) J . Appl. Phys. 30, (6) ,930-934.
2. Joffe A. E.,(1957) J. Phys. Chem. Solids 8, 6-14.
3. Dubey K. S., (1980) Phys. State Sol. (b) 100, 671.
4. Omar M. S. thesis of Ph.D.(1985)University of Bath.
5. Gebaue T .H., G .W.Hull, (1955) Phys. Rev., 98,4,940.
6. Geballe T. H., G.W.Hall, (1964) Phys. Rev.,49, 5, 1134.
7. Fulkerson W. and others, (1968), Phys. Rev. 167,3,765.
8. Boxus J .and others, (1981) Phys. Rev .B23, 2449.
9. Emel O.V., (1973) Yanenko, Sov. Phys. Sem.,7,5,667.
10. Gasson D. B.and others, (1962), J. Phys. Chem. Solids, 2 ,1291
11. Lim. P. K.D.E. ,(1977) Solids State. Commun. 26,56.
12. Hava S.R.,Hunsperger,(1985) J. Appl.Phys. 57(12), 5330-5335.
13. Joffe A.E.,(1957) J. Phys. Chem. Solids 8, 6 - 14.
14. Omar M.S., (1988),Zanko. Sci. J. Salahdin Univ. 1,1.
15. Masasi Inoue. Et al ,(1986) J. of Phys. Soc. Jap. Vol55, No. 4, April, pp1400 1401
16. Yohino , Sakai et al (1986) , J. Phys. Soc. Jap. Vol. 55, No. 4, 1402-1403.
17. Nishino. Y.,(1988) , J. Phys. Condense Matter. (10) L119-L 126. (U.K).
18. Ligide E.,Z. Amora ,(1997), Hyperfine Interactions, p(177-182) 19. Al-Soffy A. Ch., (1998) ,M. Sc. Thesis Mosul University
20. Mohammed J. M. Sh. (1999) , M. Sc. Thesis Mosul University.
21. Sakurai, J. et al ,(2000), Pysica B 281-282 (98-100).
22. Huo D., Dexuan et al (1998) , J. Phys. Soc. Jap. Vol. 68, 3377-3382.
23. Bowers R., Ure. R. W., Baurele J. E. and Cornish A. J.,(1959), J. Appl. Phys. 306, 930-934.
24. Goswsmi A. and Mandale A. B., (1978) , Jap. J. Appl. Phys. 17(3), 473-478.
25. Ahmad K. A. (1990) M. Sc. Thesis Salah Al-Deen University.
26. Wolf Helmut. F., (1971), Semiconductors John Wily.
27. Al-Jaff R. B. A. ,(2001), M.Sc. Thesis. Tekreet University.
28. Azaroff. L. V. and Brophy J.. (1963) , Electronic Procession Materials. McGraw Hill.
29. Nagaev E. L., (1983) , Physics of Magnetic Semicon

-ductor Mir. Publisher, Moscow .
30. Hava S. R.,Hunsperger , (1985), J. Appl. Phys. 57 (12), 5330-5335.
31. Young A. P. and Schwartz C. M., (1969), J. Chem. Solids Vol. 30, 249- 252.

THE THERMOELECTIC POWER OF THE MAGNELTIC Fe-Cr-Al COMPOUNDS

Kaehm Ahmad Mohammed
Universty of Mosul College

Sabrie Jaseem Mohammed
Universty of Tikrit Education College of Education

Abdalla Mohmmod Ale
University of Tikrit
College of Education

The Thermoelectric power as a function of temperature has been Investigated for the Iron- Chromium- Aluminum , $Fe_{0.70-x}Cr_x Al_{0.30}$,alloys (X=0.10, 0.20, 0.30 and 0.35 at %) in the temperature range 300 K to 500 K . These results showed that the majority charge carriers in these alloys are the electrons and the thermoelectic power cofficient increases as temperature and chromium concentration increase.