

تحضير و دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية للمركب النانوي ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) والمحضر بطريقة سول - جل للاحتراق الداخلي

شيرين قادر حاج ، حسين علي محمد
جامعة كركوك / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الفيزياء

الخلاصة :

تحضير المركب النانوي ذات الصيغة الكيميائية ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) لقيم ($y=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) باستخدام طريقة (سول-جل) للاحتراق التلقائي حيث تمت كلسنة العينات بدرجة حرارة (700°C) لمدة ساعتين و كبسها تحت ضغط (5 ton/cm^2)، وتمت دراسة الخصائص التركيبية للمركب باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) و اظهرت النتائج ان المركب ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ذو تركيب مكعب الشكل مع وجود طور ثانوي هو (Fe_2O_3). اما نتائج التركيب الداخلي ظهرت من خلال جهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM) بان الحجم الحبيبي يتراوح بين ($25.9-35.6\text{nm}$)، أظهرت دراسة الخصائص الكهربائية ان ثابت العزل الحقيقي (ϵ') والخيالي (ϵ'') تتناقص مع زيادة التردد و ان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) تزداد مع زيادة التردد.

الكلمات المفتاحية : XRD, SEM ، التوصيلية الكهربائية ، السول - جل ، المركب النانوي .

Preparation and study of the structural and electrical properties of the nanocomposite ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) Internal and prepared by sol-gel method for combustion

Shereen Kader Haj ، Hussein Ali Mohammed

Department of Physics - College of Education for Pure Sciences / University of Kirkuk

Abstract :

The nanocomposite with the chemical formula ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) was prepared using the spontaneous combustion and by weight ratios ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) (sol-gel) method, where the samples were calcined at a temperature of (700°C) for two hours and pressed under pressure of (5 tons/cm^2), and the structural properties of the compound were studied using the diffraction technique. X-rays (XRD) and these results showed that the compound has a cubic structure with a secondary phase (Fe_2O_3). As for these results of the internal structure, it appeared through a scanning electron microscope (SEM) that the particle size ranges between ($25.9-35.6\text{nm}$), while studying the electrical properties showed that the constant The real and imaginary insulation decrease with the increase in frequency and the value of AC electrical conductivity ($\sigma_{a.c}$) increases with the increase in frequency.

الوقت وعدم الحاجة الى درجات حرارة عالية [5]. تم دراسة الخصائص التركيبية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني (SEM) حيث تم دراسة الحجم الحبيبي لمركب و الكثافة الظاهرية و تبين ان المركب ضمن الحجم النانوي (25.9-35.6) nm وكذلك دراسة الخصائص الكهربائية باستخدام جهاز (LCR meter) أهمها ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r) والتوصيلية الكهربائية المتناوبة.

2 - الاجراءات العملية

1-2 المواد الاولية المستخدمة

استخدمت مواد ذات نقاوة عالية حيث ان وجود بعض الشوائب يؤثر على الخواص التركيبية للمواد الفيرائية و بدوره يؤثر على الخواص الكهربائية و هي نترات النيكل المائية $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ، نترات الحديد المائية $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ ، نترات السترونتيوم $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ، وحامض الستريك $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ كوقود للتفاعل، والجدول (1) يوضح المواد الاولية المستخدمة في تحضير المركب ($\text{Sr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$).

1 - المقدمة

يعد الفرايت مجموعة من اكاسيد الحديد وتعتبر مواد صلبة و هشة مثل بقية السيراميك [1]. الصيغة العامة للفرايت هو (MFe_2O_4) حيث ان M تمثل احدى عناصر ثنائية التكافؤ مثل ($\text{Co}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) أو خليط بينهما، حيث انها تمتاز بنفاذية مغناطيسية عالية ومقاومة كهربائية عالية [2]. وثابت عزل يتراوح بين (10-15)، من اهم انواع الفرايت هو الفرايت المغزلي (Spinel Ferrites) و هو يعتبر شائع الاستعمال في العديد من الاجهزة الالكترونية والمغناطيسية بسبب نفاذيتها العالية، وكذلك غير قابل للتاكل ولامتلاكه استقرار حراري عالي [3]. يتم تحضير الفرايت على شكل مسحوق (Powder) وبعدها تم عملية الكبس والتليد لتأخذ الشكل المطلوب ويعد الفرايت من المواد رخيصة الثمن، وسهلة التصنيع على عكس غيره من المعادن. [4] من اهم طرائق تحضير الفرايت النانوي هي الطريقة الكيميائية (سول-جل) للاحتراق التلقائي وتعد من الطرق المميزة وذلك لسهولة تحضيرها وقصر

جدول رقم (1) المواد الاولية المستخدمة

Materials	Chemical for Mula	Molarmass g/mol	Purity	Company
Eisen Nitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	403.999	99%	E.Merck
Strontium Nitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63	99%	Riedel
Nickel Nitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	290.79	99%	Riedel
Ammonia	NH_3	17	99%	Lab chemie
Citric Acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	210.14	99%	Fluka

2-2. طريقة التحضير

($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ولكل مركب عدة قمم كما موضح في الشكل (1)، يحوي طور الهيماتيت (Hematite) (Fe_2O_3) ذو التركيب البلوري المعيني، إضافة الى طور المركب الثلاثي (NiFe_2O_4) المكعب الشكل [6]، ظهرت لهذه الاطوار العديد من القمم تعود للمستويات البلورية المتعددة، ان سبب وجود اطوار ثانوية هي درجة الحرارة المستخدمة ومن اجل الحصول على طور نقى يجب ان تكون درجة الحرارة بحدود (1200°C) وهذا مطابق للبحوث السابقة [7] إضافة للأطوار التي سبق ذكرها قبل التشويب بالسترونتيوم نلاحظ ظهور طور جديد وخصوصا بالنسب العالية من السترونتيوم يعود للتركيب البلوري لمركب ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ذو الشكل الرباعي، تزداد شدة هذه القمم بالإضافة الى نقصان شدة الاطوار الاخرى مع زيادة نسبة السترونتيوم. والشكل (1) يوضح مقارنة بين حيود الاشعة السينية لعينات المركب بنسب مختلفة من السترونتيوم ($y=0.0, 0.1-0.5$).

لقد تم استخدام طريقة (سول-جل) للاحتراق التلقائي في تحضير المركب ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) لقيم ($y=0.0, 0.1-0.5$). تمت اذابة نترات المعادن وحامض الستريك في الماء المقطر ثم يخلط في دورق كبير مقاوم للحرارة (Pyrex)، ويتم خلط المواد بواسطة المحرك المغناطيسي (Magnetic Stirrer) ومن ثم إضافة الامونيا لمعادلة الدالة الحامضية ($\text{Ph}=7$) ويخلط المحلول لمدة (30min) لضمان تجانس المحلول عند درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك يتم رفع درجة الحرارة الى (80°C) مع الاستمرار بالتحريك تبدأ الغازات بالتصاعد ويترك لحين الوصول الى الشكل الهلامي (gel) بعدها نقوم برفع درجة الحرارة الى (100°C) حيث يبدأ (gel) بالانتفاخ ومن ثم الاشتعال و يتحول الى هلام جاف، وبعد ان يبرد نقوم بعملية الطحن باستخدام مورتير من العقيق للحصول على اكبر تجانس، ومن ثم كلستتها بالفرن الكهربائي عند درجة حرارة (700°C) لمدة (2h)، و بعدها يتم كبس العينات باستخدام مكبس هايدروليكي يدوي تحت ضغط مقداره ($5\text{ton}/\text{cm}^2$) لمدة (3min). يمكن استخدام طريقة النسب الوزنية المولية المعتمدة على عدد المولات لكل عنصر لتحضير المركب الفرياتي حسب العلاقة التالية :

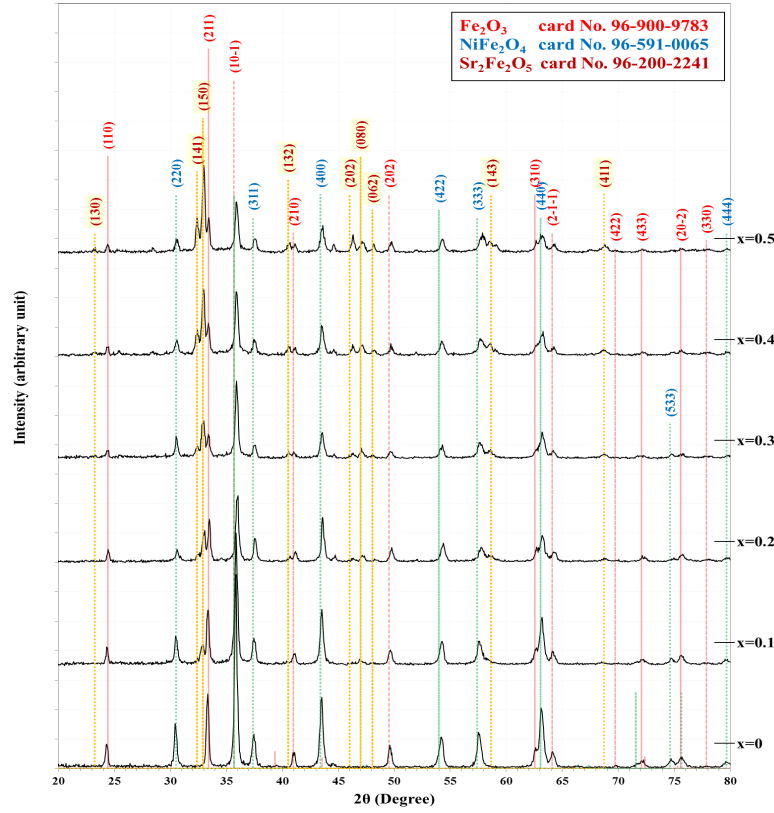
الكمية المراد تحضيرها =

الوزن الجزيئي للمادة / مجموع الوزن الكلي الجزيئي
لجميع مركبات الاملاح

3 - النتائج و المناقشة

3 - 1. فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD)

تبين نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) ان المركب ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ظهرت له ثلاثة مركبات و بأطوار مختلفة وهي (Fe_2O_3)، (NiFe_2O_4)،



الشكل (1) حيود الاشعة السينية لعينات ($Sr_yNi_{1-y}Fe_2O_4$) لقيم y المختلفة من 0.0 إلى 0.5

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة
وتقاس بوحدة (nm).

β : أقصى عرض عند منتصف الشدة وتقاس
بوحدة (rad).

θ : زاوية براك وتُقاس بوحدة (deg).

وتم حساب ثابت الشبكة للتركيب المكعب
بالعلاقة التالية [8].

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

d_{hkl} المسافة بين المستويات المتوازية ل (XRD)

hkl : معاملات ميلر لكل مستوي.

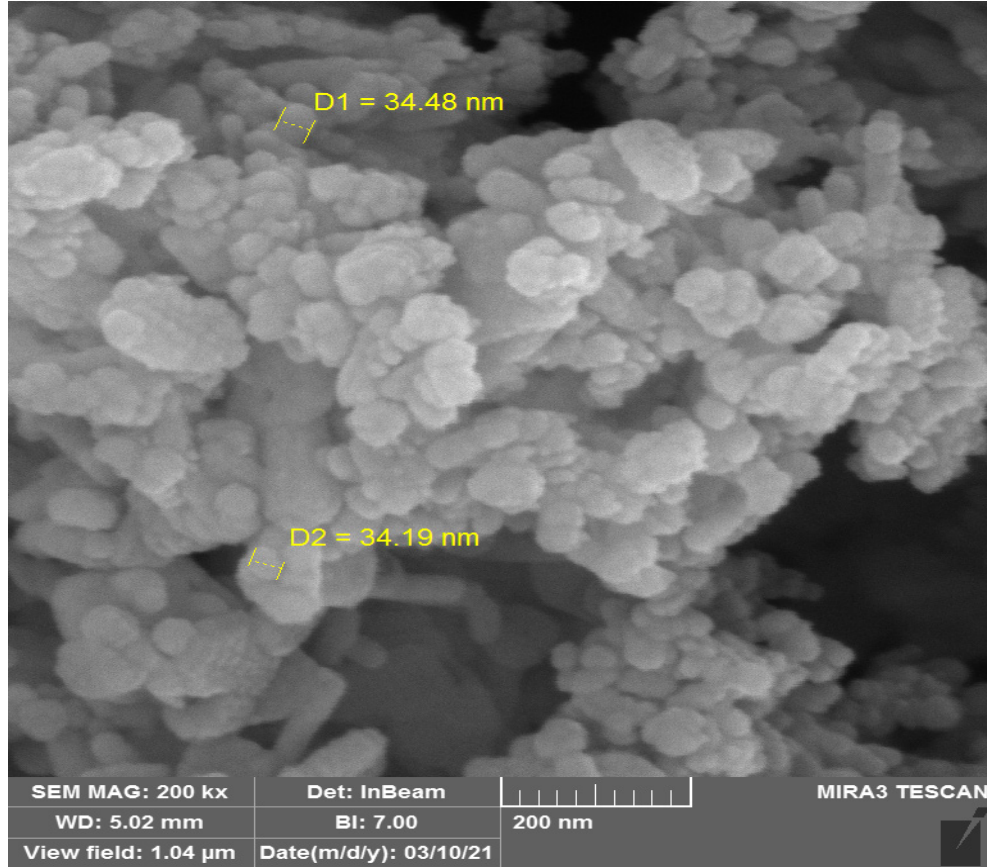
كما يمكن حساب الحجم الحبيبي باستعمال معادلة
(ديباي-شرر) كما يأتي [9].

$$D_{sh} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

K: ثابت قيمة (0.9) تقريباً.

2-3. فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
تم استخدام تقنية المجهر الإلكتروني (SEM)
في فحص وتصوير عينات المركب النانوي
($Sr_yNi_{1-y}Fe_2O_4$) والمحضرة باستخدام طريقة (سول-
جل) للاحتراق التلقائي حيث تم من خلال هذه التقنية
حساب الحجم الحبيبي للمركب النانوي وكانت
بحدود (25.9-35.6) nm وبمقارنة النتائج مع نتائج

فحص حيود الاشعة السينية (XRD) نجد ان القياسات متقاربة في كلتا الطريقتين. والشكل (2) يبين صورة المجهر الالكتروني عند النسبة (y=0.3).



الشكل (2) صورة المجهر الالكتروني عند النسبة (y=0.3)

ϵ_0 : سماحية الفراغ وهي قيمة ثابت تساوي
(8.85×10^{-12} F/m).

A : مساحة المقطع العرضي للعازل بوحدة قياس (m^2)
d : المسافة البينية بين لوحى المتسعة و تقاس بوحدة (m).
حيث ان ثابت العزل الحقيقي ينخفض في
لترددات الواطئة لجميع العينات والشكل (3) يوضح
تغير ثابت العزل مع لوغارتم التردد الزاوي .

3-3 الفحوصات الكهربائية

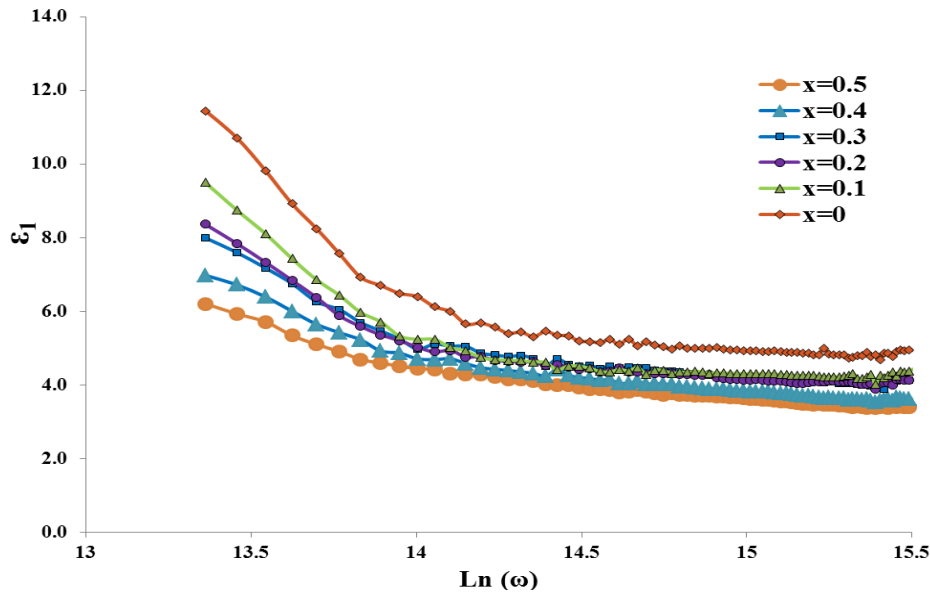
3-3-1 ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r)

تم حساب ثابت العزل من المعادلة التالية . [10]

$$\epsilon_r' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \text{ ----- (3)}$$

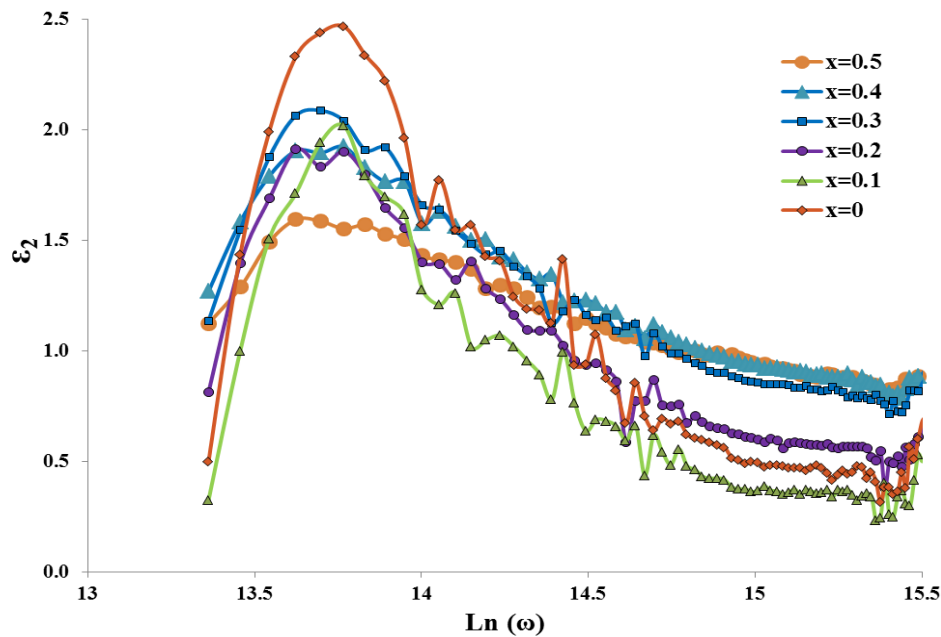
ϵ_r : ثابت العزل الكهربائي

C: السعة في المادة العازلة



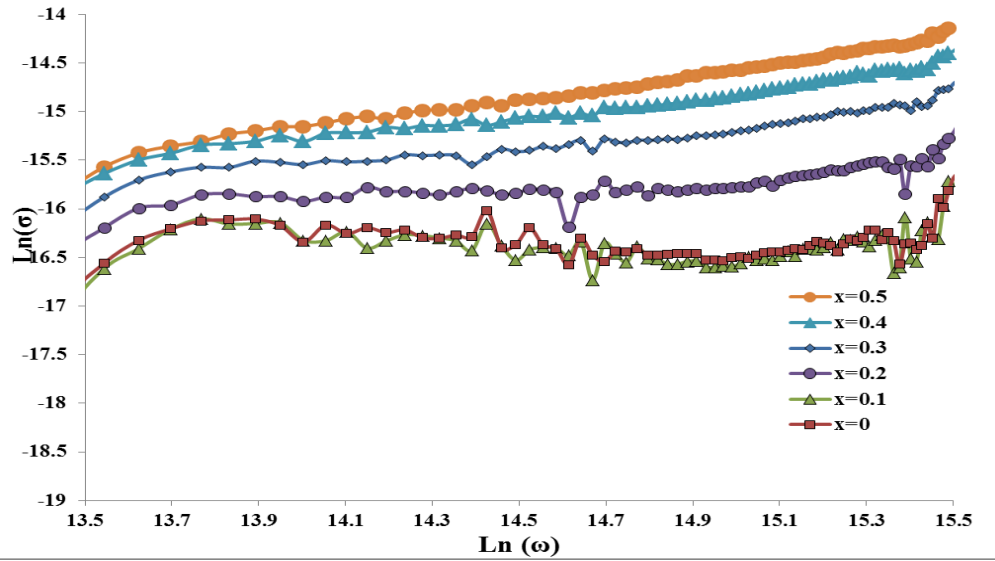
الشكل (3) تغير ثابت العزل الحقيقي مع $\text{Ln}(\omega)$ لقيم y المختلفة من 0.0 إلى 0.5.

اما ثابت العزل الخيالي يتغير بمقدار قليل مع تغير نسبة السترونتيوم والشكل (4) يوضح تغير ثابت العزل الخيالي مع لوغارتم التردد الزاوي .



الشكل (4) تغير ثابت العزل الخيالي مع $\text{Ln}(\omega)$ لقيم y المختلفة من 0.0 إلى 0.5.

2-3-3. التوصيلية الكهربائية المتناوبة
ان قيمة التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة التردد في جميع العينات و هذا يتفق مع [11] وقد لوحظ ان التوصيلية الكهربائية تزداد مع زيادة تركيز Sr^{+2} . الشكل (5) يوضح تغير لوغارتم التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع لوغارتم التردد الزاوي .



الشكل (5) تغير $\ln(\sigma)$ مع $\ln(\omega)$ لعينات $\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ لقيم y المختلفة من 0.0 إلى 0.5.

الاستنتاج:

من خلال قياسات طيف حيود الأشعة السينية (XRD) تبين ان المركب الفرايتي ($\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ذو طور مغزلي وان المركب له حجم حبيبي ضمن المدى النانوي (25.9-35.6) nm ، بينما اثبتت القياسات الكهربائية ان ثابت العزل يقل مع زيادة التردد والتوصيلية الكهربائية تزداد مع زيادة التردد وان افضل نسبه للتعويض هي ($y=0.3$) .

- [7] H. Salazar-Tamayo, K. E. G. Tellez, and C. A. B. Meneses, "Cation vacancies in NiFe_2O_4 during heat treatments at high temperatures: Structural, morphological and magnetic characterization," *Mater. Res.*, vol. 22, no. 5, pp. 1-11, (2019).
- [8] M. J. Iqbal, M. N. Ashiq, P. Hernandez-Gomez and J. M. Munoz, "Synthesis, Physical, Magnetic and Electrical Properties of Al-Ga Substituted Co-precipitated Nanocrystalline Strontium Hexaferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, No. 6, pp. 881-886, (2007).
- [9] Hong, Y. S.; Ho. M.; Hsu, H. Y.; Liu, C. T. J. *Magn. Mater.*, 279, 401, (2004).
- [10] Sugimoto, M. The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(2), 269-280, (1999).
- [11]. P.A. Noorkhan and S. Kalayne, "Synthesis, Characterization Ac Conductivity of Nickel Ferrite", *Journal of Engineering Research and Applications*, 2, 681-685, 2012.

المصادر

- [1]. كاظم جواد كاظم، «تحضير ودراسة خواص الامتصاصية لمادة الفريت»، مجلة كلية التربية الاساسية، (63)، 567 - 578، (2010).
- [2] . Saija " Synthesis and Characterization of tetravalent cation substituted Mn-Zn Ferrite suitable for high Frequency Applications ph: D Saurashtra university 2-9 (2012)
- [3] . اسماعيل خليل ، «تأثير المعاملة الحرارية على الخواص مغناطيسية لسلسلة سبائك (Fe-Ni) المحضرة تكنولوجيا المساحيق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 18(5)، 244 - 249، (2013).
- [4]. امين دواي ثامر، دراسة الخواص المغناطيسية لمكبوسات ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$)، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، 26(1)، 1-18، (2008).
- [5]. P.K. Roy, " Enhancement of the magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrites with the substitution of a small fraction of lanthanum for iron", *National Institute of Technology Journal*, 42(1), 77-83, (2006).
- [6] M. Hoppe, S. Döring, M. Gorgoi, S. Cramm, and M. Müller, "Enhanced ferrimagnetism in auxetic NiFe_2O_4 in the crossover to the ultrathin-film limit," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 054418, (2015).