القدرة الكهروحرارية في مركبات الحديد– سليكون Fe2-Si Fe-Si and Fe-Si2

م.م. مروان زهير الياس

جامعة الموصل / كلية العلوم

تاريخ تسليم البحث : 2005/5/8 ؛ تاريخ قبول النشر : 2005/7/17

ملخص البحث :

تمت في هذا البحث دراسة القدرة الكهروحرارية لمركبات الحديد –سليكون $Fe-Si_2$ و Fe-SiوFe_2-Siفي مدى درجات الحرارة من300 K الى550 K. بينت نتائج هذه الدراسة ان القدرة الكهروحرارية كانت سالبة الاشارة و تعتمد على تركيز السبيكة . وبدورها تزداد بارتفاع درجة الحرارة للسبيكتين $Fe-Si_2$و Fe-Si بينما تقل للسبيكة Fe_2- Si مع ارتفاع درجة الحرارة . تمثل الالكترونات حاملات الشحنة الاغلبية في هذه السبائك.

Thermoelectric power of Iron –Silicon compound Fe2Si;FeSi and FeSi2

Assistant Lecturer Marwan Zohair Al-Taee

University of Mosul - College Cines

Abstract:

The thermoelectric power has been investigated for the Iron-Silicon compounds $FeSi_2$;FeSi and Fe_2Si in the temperature range 300 K to 550K. The thermoelectric power shows negative sign. It increases as Fe concentration in the compound increases, and it decreases as temperature rises for the Fe_2Si , in addition, it increases as temperature rises for the FeSi and $FeSi_2$ compounds. The electrons are the majority carries in these alloys in this range of temperatures.

Keyword: the Thermoelectric power, Iron-Silicon compound

المقدمة:

تستخدم المواد المغناطيسية الناعمة في دوائر التيار الكهربائي المتناوبة المستمرة والتي تحتاج كل منها الى نوع معين من المواد المغناطيسية . وعلى الرغم من ان لكل هذه الدوائر متطلباتها ومحدداتها على مواصفات المواد المطلوب استخدامها الا ان هناك متطلبات مشتركة بينهما وهي : النفاذية العالية والقسرية الواطئة .تعد النفاذية للمواد المغناطيسية الناعمة العامل الاكثر اهمية لانه يدل على مقدار الحث المغناطيسي الذي تنتجه المادة في مجال مغناطيسي معين .وبصورة عامة فان احسن هذه المواد هي تلك التي تمتلك اعلى نفاذية ومن المعروف ان علاقة النفاذية الابتدائية مع القسرية تكون علاقة عكسية وعلية فان المادة ذات القسرية العالية يجب ان تكون بالضرورة وا طئة النفاذية (Cultty ,1972)

تستخدم سبائك الحديد – سيليكون في مولدات ونقل القدرة الكهربائية التي يكون فيه المتطلب الرئيسي هو (لب المحولات) وفي هذا المجال استخدمت هذه السبائك اكثر من غيرها وغالبا ما تسمى هذه السبائك "الستيل الكهربائي " او "الستيل السليكوني" تكون الفولتية الكهربائية في الكثير من تطبيقات القدرة الكهربائية من نوع الترددات الواطئة . وهذا يقود الى تكوّن فيض مغناطيسي متذبذب في لب (قلب) الاجهزة الكهرومغناطيسية والذي ينتج عنه "تيارات دوامة " في المواد الموصلة كهربائيا ، ومن المعروف ان التيارات الدوامة تقلل من كفاءة المحولات لان قسما من الطاقة يفقد من خلال اضمحلال التيارات الدوامة .

(Jiles , 1988)

هناك العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحسين خواص الحديد النقي وجعله اكثر ملاءمة للاستخدام في لب المحولات عند الترددات الواطئة ، وذلك من خلال زيادة المقاومة النوعية الكهربائية التي تؤدي الى خفض الفقدان (الخسارة) الناتجة عن التيارات الدوامة ، وهذا ممكن تحقيقه باستخدام سبيكة الحديد –السليكون ،فسبيكة الحديد الحاوية على 3% من السليكون تكون مقاومتها النوعية اربع مرات اعلى من المقاومة النوعية للحديد النقي(Inoue 1986)، تم تحقيق المزيد من خفض الخسارة بسبب التيارات الدوامة في القلوب المصنوعة من الحديد – سليكون .من المعروف ان السليكون مادة رخيصة الثمن ،وهذا عامل اقتصادي مهم يؤخذ بنظر الاعتبار عندما تكون الحاجة الى كميات كبيرة من محولات الحديد .

هناك تاثيران مهمان يتحققان عند اضافة السيليكون الى الحديد وهما :اولا المقاومة النوعية الكهربائية تزداد بزيادة مادة السيليكون ثانيا وينخفض التقصر المغناطيسي ،وهذا مهم جدا في تطبيقات الدوائر الكهربائية المتناوبة

ثالثاً تقلل من اللاانتظامية في السبيكة (الذي يؤدي الى زيادة في نفاذية سبيكة الحديد – سيليكون) (Mohammed et al , 2002).

اما المساويء الاساسية الناتجة عن نسب السليكون في الحديد فهي: ان سبائك الحديد– سيليكون الحاوية على نسب عالية من السيليكون تكون هشة جدا . وهذا بالطبع سيجد من نسبة السيليكون التي يمكن اضافتها الى الحديد قبل ان تصبح السبيكة هشة مما يعرقل استخدامه ، تم تحديد افضل النسب بثلاثة الى اربعة في المائة تم الحصول مؤخرا على سبيكة حديد تحوي6 % سيليكون كما ان اضافة سيليكون الى الحديد يؤدي الى خفض حث الاشباع. ان الحاجة الى خفض فقدان الطاقة في هذه السبائك ادى الى تحسين الخواص المغناطيسية لهذه المواد والسبب الرئيسي وراء هذه الانجازات يكمن في المردود الاقتصادي الناتج عن هذه التحسينات يمكن الا طلاع على الانجازات الحديثة في مجال سبائك الحديد –السيليكون في المصدر.

(Fiorill F , 1996)

تعرف القدرة الكهروحرارية (تاثير سيباك) على انها نشوء قوة دافعة كهربائية عبر المادة نتيجة لتعرضها الى انحدار حراري ،أي تحول الطاقة الحرارية الى طاقة كهربائية (Heikes et al,1961) .ومن الجدير بالذكر ان اعتماد القدرة الكهروحرارية على درجة الحرارة من وسائل البحث المهمة عن الخواص الالكترونية للمواد الصلبة التي يمكن التعرف من خلالها على الية التوصيل الكهربائي وتركيز حاملات الشحنة .اذ ان هناك علاقة قوية بين نوع اعتماد خاصية القدرة الكهروحرارية على درجة الحرارة والتركيب الاكتروني للمادة . لقد اهتم الباحثون ومنذ فترة طويلة في الكشف عن المواد ذات الكفاءة العالية في التحويل الحراري–الكهربائي والمستخدمة في صناعة الاجهزة الكهروحرارية .

(Dubey 1980)

الجزء النظري:

تنشا القدرة الكهروحرارية المعتمدة على درجة الحرارة للمادة الصلبة ،S(T) عن عدد من المساهمات ، كما في المعادلة الاتية : $S(T)=S_d(T)+S_g(T)+S_m(T)$ حيث ان $S_g(T)$يمثل مساهمة سحب الفونونات والتي تكون فعالة في درجات الحرارة الواطئة . ان نمو القدرة الكهرو حرارية الناتجة عن عملية سحب الفونونات تحدث عند تشتت الفونونات عند حدود العينة وتشتتها بواسطة الالكترونات لذلك فانه عند درجات الحرارة العالية فان قيمة القدرة الكهرو حرارية تقل او تتلاشى . اما الحد$S_m(T)$ فتمثل سحب المكنونات والذي يكون مهما في درجات الحرارة التي يحدث عندها التحول في الطور المغناطيسي . ولما كانت الحالة المغناطيسية لهذه السبائك في درجات الحرارة هي البارامغناطيسية ،فعليه يمكن اهمال هذا الحد .واكد$S_d(T)$ حد يمثل الانتشار والذي يتولد في غياب مساهمة فيض الفونونات والذي يكون سائدا في درجات الحرارة العالية . يمكن اعادة كتابة $S_d(T)$ (Bernard, 1972) كما في المعادلة الاتية :

$$S_d = \frac{-\pi^2 K_B^2}{6|e|E_f} T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

حيث ان كل من E_f و e و K_B و تT تمثل توالي على الاطلاق طاقة فيرمي وشحنة الالكترون وثابت بولتزمان ودرجة الحرارة المطلقة. كما يمكن التعبير عن القدرة الكهروحرارية بعلاقات مختلفة اعتمادا على النموذج المستخدم ففي النموذج الالكترون المتموقع (Localized electron) الذي ينتقل فيه الالكترون بالتنطط (Happing) من ايون الى اخر فانها تعطى بالعلاقة التالية:

$$S_d = \left(\frac{k_B}{e}\right) L_n \left(\frac{N_c}{n}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

حيث N_c: تمثل عدد الالكترونات لكل وحدة حجم.

N: التركيز.

K_B: ثابت بولتزمان ($1.38x10^{-23}s1k$)

C: شحنة الالكترون ($1.602x10^{-19}c$)

اما تعبير القدرة الكهروحرارية بالنسبة للثقوب (Holes) فهي

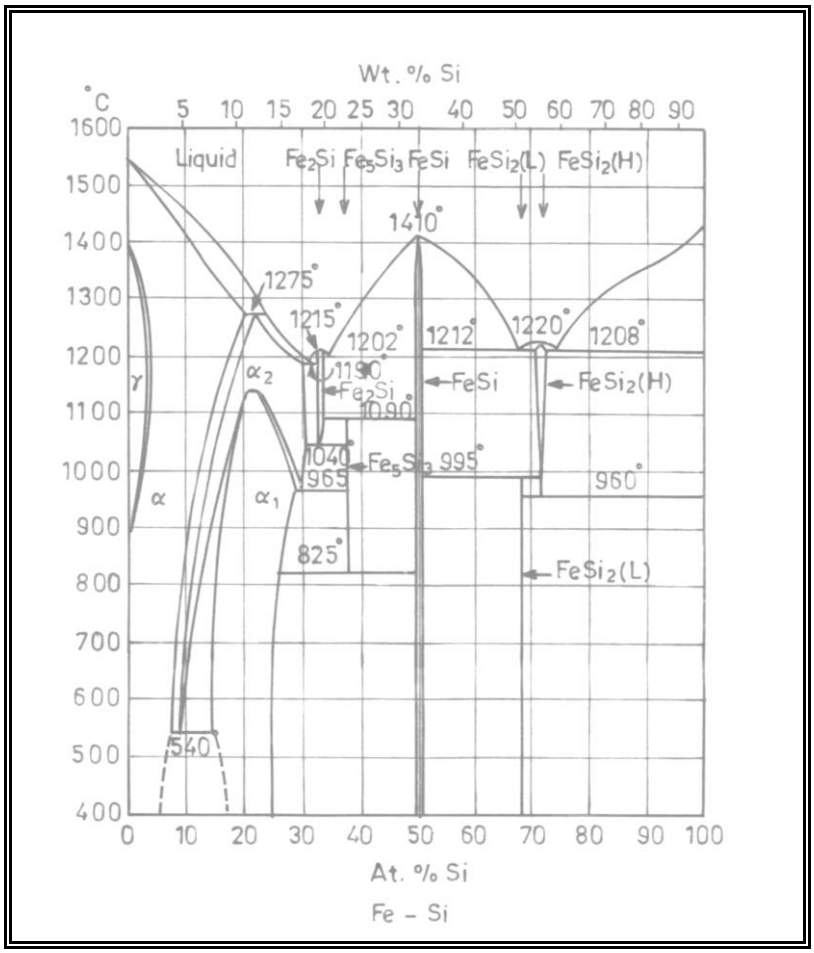
$$S_d = \left(\frac{k_B}{e}\right) L_n \left(\frac{N_v}{n}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

حيث N_v: تمثل عدد الثقوب المتوقعة لكل وحدة حجم (Mohammed et. Al , 2001)

ان الوحدة الاساسية لقياس معامل سيباك هي المايكروفولت لكل درجة مئوية ($\mu V/K$) وتاخذ القدرة الكهروحرارية في اشباه الموصلات اشارة الشحنة نفسها . أي تكون موجبة لـ(p-Type) وسالبة لـ (n-Type).

التقنية التجريبية :

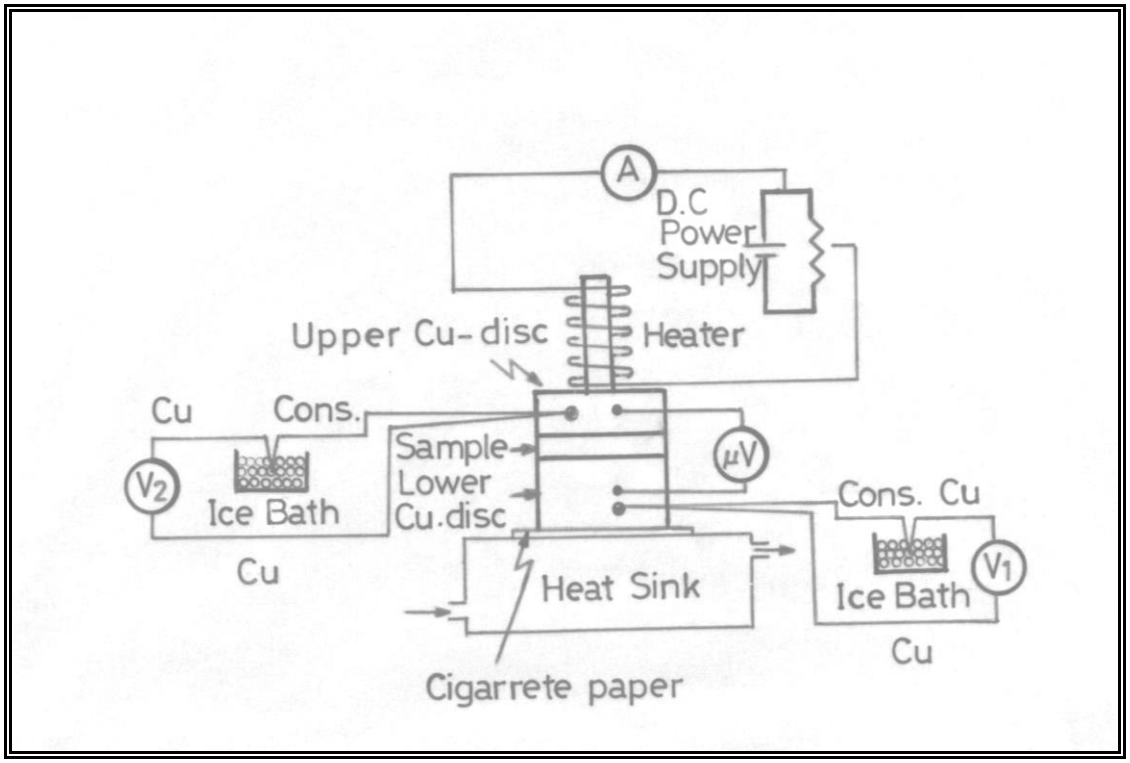
تم تحضير عينات الدراسة وذلك بتجهيز مكونات العينات من عنصري السليكون Si و الحديد Fe وحسب الاوزان الذرية اللازمة لتحضير المركبات ذات التراكيب الكيميائية Fe_2Si ، FeSi، $FeSi_2$ الموضحة في المخطط الطوري للحديد –سيليكون كما في الشكل رقم (1) .ويتم صهر المكونات المذكورة لكل مركب على حدة في مسبك (Furnace) باستخدام طريقة الصهر بالحث في بوتقة من الخزف تحت جو خامل من غاز الاركون عالي النقاوة لتفادي عملية التفاعل مع الاوكسجين . ثم يبرد منصهر السبيكة المتجانس بطريقة الطرد المركزي وذلك بسكبه فجاة في بوتقة من النحاس عند درجة حرارة الغرفة فتكون العينة الناتجة على شكل قرص .



الشكل (1)

المخطط الطوري لمركبات الحديد–سيليكون يوضح المركبات التي تم تحضيرها ودراستها

يوضح الشكل(2)مخططا للدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس القدرة الكهروحرارية.



الشكل (2)

الدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس القدرة الكهروحرارية

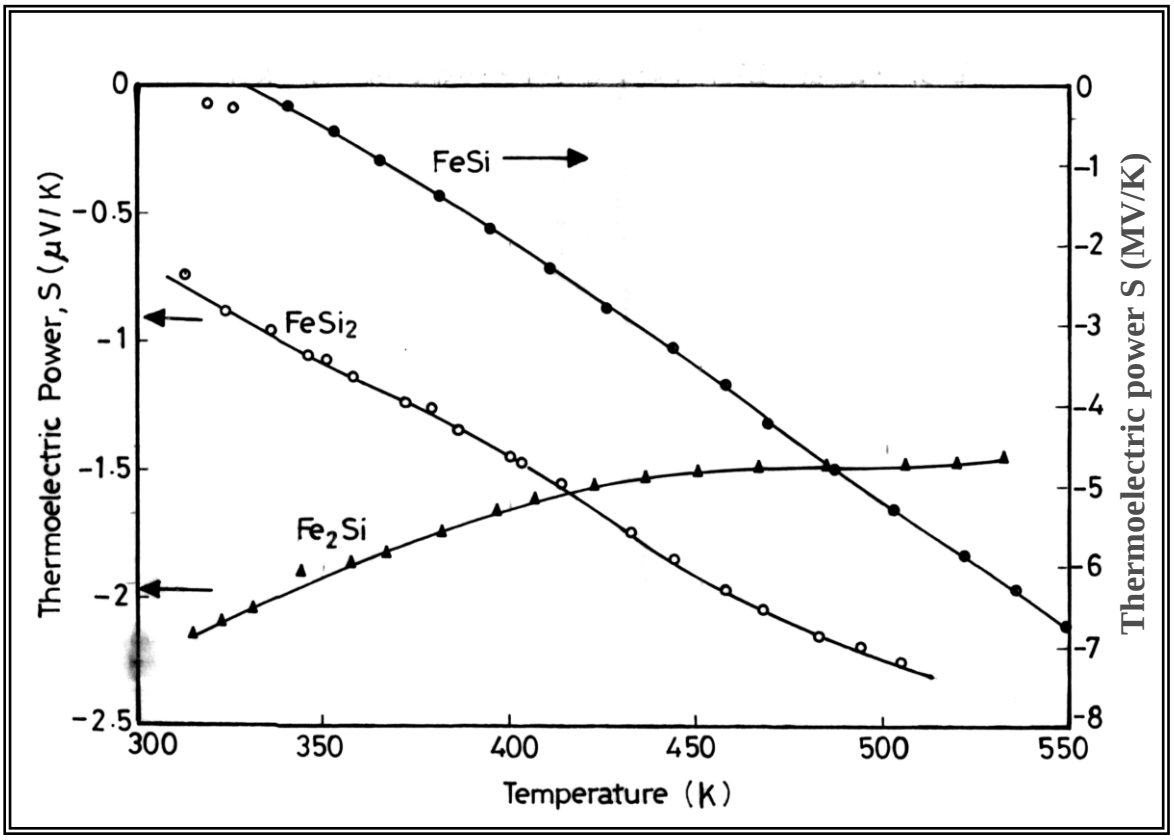
اذ تثبت العينة بين قرصين من النحاس المطلي بالكروم . وعند تسليط حرارة بوساطة مسخن (Heater) على القرص العلوي وتثبيت القرص السفلي عند درجة حرارة معينة نحصل على انحدار حراري على طول العينة فان معامل سيباك يقاس من الفرق بين درجتي حرارة القرصين العلوي والسفلي والقوة الدافعة الكهربائية الناشئة بينهما . ويطلق على هذه الطريقة طريقة القياس

الخارجي لان التاثيرات مقترنة بالسطح البيني بين القرصين المذكورين والعينة . ان الانحدار الحراري في درجات الحرارة ΔT يولد قوة دافعة تظهر كفرق جهد ΔV على طرفي العينة ولغرض قياس درجة الحرارة يتم تثبيت زوج من المزدوجات الحرارية (Thermocouples) من نوع نحاس –كونستانتان (Cu-Constantan) في كل من القرص العلوي والسفلي لقياس درجة حرارة جهتي العينة . تم قياس القوة الدافعة الكهربائية المتولدة المختلفة باستخدام مايكروفولتمتر نوع(Keithely 177 DMM).

فاذا كانت درجتا حرارة القرصين العلوي والسفلي مساوية الى T_1 و T_2على التوالي، عندها يكون متوسط درجة حرارة العينة مساويا الى T اذ ان: $T=(T_1+T_2)/2$ ويكون الفرق في درجات الحرارة ΔT مساويا الى $\Delta T=T_1-T_2$. فاذا كانت ΔV تمثل القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن فرق في درجات الحرارة على طرفي العينة فان معامل سيباك للدائرة المفتوحة (Open Circuit) يكون مساويا الى $S = \Delta V / \Delta T$. ولاجل تقليل الاخطاء التجريبية فقد تم طلاء حامل العينة بمادة الكروم النقي وعزل المزدوجات الحرارية الموصلة الى القرص العلوي والسفلي عن الاقراص بوساطة مواد عازلة مثل الورق والوارنيش . كذلك تم صقل وجهي العينات بصورة جيدة لغرض الحصول على سطح املس وتوصيل ميكانيكي جيد مع حامل العينة .يمكن الاطلاع على تفاصيل التقنية التجريبية المستخدمة في المصدر (Mohammed et al, 2001).

النتائج والمناقشة :

الشكل (3) يبين العلاقة بين القدرة الكهروحرارية مع درجات الحرارة (بالوحدات المطلقة) وقد اظهرت نتائج القدرة الكهروحرارية اشارة سالبة وهو يعزى الى ان الحاملات الاغلبية للشحنة هي الالكترونات .ولغرض ازالة الالتباس الذي ينشأ عند مناقشة القيم السالبة سنقوم بمناقشة القدرة الكهروحرارية المطلقة .



الشكل (3)

القدرة الكهروحرارية، S للمركبات المستخدمة FeSi، Fe_2Si، $FeSi_2$

كدالة لدرجة الحرارة T

يتبين من الشكل المذكور ان القدرة الكهروحرارية عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة (300K) كانت لها اكبر قيمة للمركب Fe_2Si. بينما كنت القدرة الكهروحرارية اقل قيمة للمركب FeSi واقل منها للمركب $FeSi_2$ عند نفس الدرجة. وقد يعود ذلك الى تغلب التشتت التشبكي او التشتت بالفونونات بفعل تغير سرعة انجراف حاملات الشحنة المتفاعلة مع الفونونات (Goswami et al, 1978). كما نلاحظ من الشكل (3) ان مقدار القدرة الكهروحرارية تزداد بزيادة تركيز الحديد في المركب ويعود سبب الزيادة هذه الى تاثير ذرات

المادة المضافة في التركيب البلوري والحالة المغناطيسية والتي تسبب احتمالية حدوث تشتت الالكترونات الحاملة للشحنة وبالتالي نقصان في تحركية الحاملات. ولوحظ ايضا ان مقدار القدرة الكهروحرارية يقل بصورة خطية تقريبا مع زيادة درجة الحرارة للمركب الحاوي على تركيز عال للحديد Fe_2Si والسبب في انخفاض قيمة القدرة يعود الى الزيادة في تحركية حاملات الشحنة والتفاعلات الحاصلة بين الفونونات ذاتها (فونون–فونون) بارتفاع درجة الحرارة، وفضلا عن ذلك فان التيار الكهربائي عندما ينقل بواسطة نوع واحد من حاملات الشحنة فان ذلك يؤدي الى خفض مقدار القدرة مع زيادة عدد الحاملات من النوع الواحد (Wolf et al, 1971) وتراكم هذه الحاملات عند حدود العينة بتاثير الانتشار من الطرف الساخن الى الطرف البارد بفعل المجال الكهربائي وهذا ما يتفق مع نتائج القدرة الكهروحرارية للسبائك Fe-Al- (Ali,2001) .TM(TM=Mn,Cr)

كما يلاحظ من الشكل (3) ايضا ان هناك زيادة خطية في قيمة القدرة الكهروحرارية للمركبين $FeSi_2$ of FeSi مع زيادة درجة الحرارة. وان قيمة هذه الزيادة في المركب FeSi اكبر منها في المركب $FeSi_2$ والسبب في ذلك يعود الى تاثير الزيادة في تراكيز الحديد والتي ادت الى تناقص الالكترونات (Goswomi et.al.1978)ن كما يمكن ان يترافق ذلك مع زيادة في الكتلة الفعالة Effective mass مع كاملات الشحنة وهذا يتفق مع نتائج المصدر (Huo et.al.1998) على المركب (Co_{1-x} Al_x) وكذلك دراسة المصدر (Young et.al.1969) على المركب (Cu_{2-x} T) دراسة مصدر (Yamagushi et.al.1990)؟ ، الى قلة تحركية الحاملات بسبب تاثير تركيز عنصر الحديد في السبيكة مما يؤدي الى زيادة احتمالية تشتت الالكترونات (Goswami et al , 1978)، وان هذه الزيادة في قيمة القدرة الكهروحرارية مع زيادة نسبة تركيز الحديد في المركب والتي تؤدي الى خفض تركيز حاملات الشحنة تعود من جهة اخرى مرافقة لزيادة الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة مع زيادة نسبة التركيز (Huo et al, 1998)، وهذا يتفق مع نتائج دراسة المصدر (Hava et al, 1985) على المركب (Co_{1-x} Al_x)وكذلك دراسة المصدر (Young et al, 1969) على المركب (Cu_{2-x} T) ودراسة المصدر (Yamagushi et al, 1990) والتي توضح ان السبب في تغير مقدار القدرة الكهروحرارية ربما يعود الى تغير الكتلة الفعالة مع زيادة نسبة التركيز وان اخفاض قيمة القدرة الكهروحرارية عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة للمركبين $FeSi_2$ وFe_2Si يرجع الى كون النماذج المستخدمة في الدراسة من اشباه الموصلات المنحلة بدرجة كبيرة، والذي يؤدي الى زيادة عمليات تشتت الحاملات مع بعضها ومع الشوائب المتأينة.

الجدول (1) يمثل قيم القدرة الكهروحرارية للمركبات (Fe_2-Si, Fe-Si, Fe-Si_2) عند درجات حرارة مختلفة. الجدول (1) ان قيمة القدرة الكهروحرارية تزداد مع زيادة تركيز الحديد وتكون حاملات الشحنة الاغلبية هي الالكترونات وتكون هذه الزيادة لجميع درجات الحرارة.

الجدول (1)

القدرة الكهروحرارية لمركبات الحديد–سيلكون

المركب	S(μv/k) T=300K	S(μv/k) T=350K	S(μv/k) T=400K	S(μv/k) T=450K	S(μv/k) T=500K	S(μv/k) T=550K
Fe_2si	-203	-109	-107	-105	-1045	104
FeSi	+0.5	-003	-102	-305	-502	-607
Fesi$_2$	-0.75	-009	-10370	-109	-203	-204

μ

تتفق هذه النتائج مع نتائج دراسة المصدر للسبائك الحاوية (Ali, 2001) على عنصر المنغنيز والتي كانت فيها اشباه موصلات من النوع n-type. وان مقدار القدرة الكهروحرارية فيها يقل تدريجيا مع زيادة درجة الحرارة ويزداد بزيادة نسبة تركيز المادة المضافة. الا ان نتائج الدراسة المتعلقة بالسبائك الحاوية على عنصر الكوبلت اوضحت ان نوعية حاملات الشحنة الاغلبية هي الفجوات ويزداد مقدار القدرة الكهروحرارية مع زيادة درجة الحرارة ومع زيادة نسبة تركيز عنصر الكوبلت ويعود سبب ذلك الى ان التركيب الالكتروني للكوبلت فيه اختلاف عن التركيب الكروم والمنغنيز اللذين يحتوي غلافهما الخارجي على (3d4s) وهذا ما ادى الى اجتمالية حدوث احلال لذرات الكوبلت محل ذرات الحديد وهذا ما اوضحت دراسة المصدر (Ali,2001). وأوضحت دراسة المركب Fe_xTiSi_2 ان مقدار القدرة الكهروحرارية يقل مع ارتفاع درجات الحرارة ويعزى ذلك الى حصول تفاعلات بين حاملات الشحنة وذرات الحديد (Inou, 1986).

الاستنتاجات:

تم في هذا البحث دراسة التاثير الكروحراري في مركبات الحديد سليكون Fe_2Si، FeSi، $FeSi_2$ في مدى الدرجات الحراري ^{o} 300K الى ^{o}500K وقد اظهرت النتائج منها:

1. ان القدرة الكهروحرارية لها اشارة سالبة مما يدل على ان حاملات الشحنة الاغلبية هي الالكترونات. وأن هذا المركب تصرف المادة الموصلة كهربائيا.
2. تزداد قيمة القدرة الكهروحرارية مع زيادة تركيز الحديد عند ثبوت درجة الحرارة.
3. تقل القدرة الكهروحرارية بارتفاع درجة الحرارة للمركب Fe_2Si.
4. تزداد القدرة الكهروحرارية بارتفاع درجة الحرارة للمركبين FeSi و $FeSi_2$. وان تصرف هذين المركبين كأشباه موصلات.

المصادر:

1. Ali A.M. 2001 “Thermoelectric power of the Fe-TM-Al (TM=Cr,Mn,Co) Compounds’. M.Sc. Thesis Tekreet University in (Arabic)
2. Bernard R.D. 1972 “Thermoelectricity in Metals and Alloys”. Mir Publisher (Moscow).
3. Cullity B. D. 1972 “Introduction to magnetic materials”. Addison Wesely.
4. Dubey K. S. 1980 “An introduction to solid state physics and its application”. 1st Edition, MacMillan press Ltd.
5. Fiorillo F. J. 1996 J. magn. Magn. Mater. Vol. 157, P. 423
6. Goswami A. and Mandale A.B. (1978), Jap. J. Appl. Phys. 17, 473.
7. Hava S. and Hunsperger R. 1985 “Electronic defect structure in metals”. J. Appl. Phys. 57, pp. 5330-5335.
8. Huo D., Mori K., Kiwai T., Kondo H., Isikawa Y. and Sakurai J. 1998 “RKKY interaction and Kondo effect in (Ce, La) pd-Sn”. J.Phys. Soc. Jap. 68,pp.3377-3382.
9. Inoue M et al 1986. “Processes in semiconductors”. J. Phy. Soc. Jap. Vol. 55, PP.1400.
10. Jiles D. 1998 “Introduction to magnetism and Magnetic Materials”, 2nd Edition, Chapman & Hall.
11. Mohammed K. A. and Shareef J.M. 2001 “Seebeck effect in the transition metal oxides alloys TM-Mn-O”. Dirasat Journal (Jordan University), Vol. 28,pp.155-171 (in Arabic).
12. Mohammed K. A. and 2002, The Soft Magnetic materials and Their Technological Applications”. J. AL –Magmah A;-Elmy, Vol.49, No.1,P.92.

13. Yamaguchi Y., Sakurai J., Teshima F., Kawanaka H., Takabatake T. and Fujii 1990.“Thermopower of several ternary compounds of Cerium and Uranium’. J. Phys. Condens. Matter, Vol.2, PP. 5715-5721.
14. Young A.P. and Schwartz C.M. 1969 “Electrical Conductivity and Thermoelectric power of CU_2O’ J. Phys. Chem. Solids Vol.30,P.249.