

تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص الكهربائية للفرات المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ ضمن درجات حرارية مختلفة

رعد أحمد رسول حذامة عبد محمد ليلى عبد السلام محمد
قسم الفيزياء / كلية التربية
جامعة الموصل

القبول

الاستلام

٢٠٠٨ / ١٢ / ٠١

٢٠٠٨ / 02 / 23

Abstract :

Electrical conductivity and seeback effect studies of soft ferrite $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ as a function of annealing temperatures range (800 – 1200)°C. The electrical conductivity and seeback effect measurements are studied from different temperatures between 23°C to 323°C. So the seeback effect measurements show that the most carrier charges for this material are positively charges (i.e at p-type material). Also the electrical conductivity measurements increased with increasing annealing temperature tilled to 1100 °C which means the predominantly due to the hopping of electrons and holes between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions at the octahedral sites and Ni^{2+} and Ni^{3+} ions at the tetrahedral sites. Therefore the above results of these measurements strengthened through expense bulk density and activation energies, reached at maximum annealing temperature at 1100 °C degree.

المستخلص:

في هذا البحث تم دراسة التوصيلية الكهربائية ومعامل سيباك للفرات المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ ضمن مدى درجات حرارة التلدين (850 °C – 1200 °C). تمت قياسات الخصائص الكهربائية وقياسات تأثير سيباك ضمن درجات حرارية مختلفة تراوحت ما بين 23 °C إلى 323 °C. فقد أظهرت قياسات تأثير سيباك أن حاملات الشحنة الأغلبية في هذا المركب هو من نوع الفجوات مما يدل على أن نوع المركب المحضر هو من نوع p-type. كما بينت

نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية بأنها تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين إلى أن بلغت درجة الحرارة التلدين $1100^{\circ}C$ ثم بدأت بالنقصان تدريجياً . وتعزى آلية التوصيل هذه إلى تنطط حاملات الشحنة مابين الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} عند مواقع ثماني السطوح و الأيونات Ni^{2+} و Ni^{3+} عند مواقع رباعي السطوح. وقد تعززت نتائج تلك القياسات من خلال حساب الكثافة الكتلية وطاقات التنشيط والتي بلغت أقصاها عند درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$.

المقدمة :

تعد المواد الفريتية المرنة من النوع Ni-Zn واحدة من المواد السيراميكية المهمة جدا والتي تستخدم في صنع المغناط المؤقتة والتي تدخل في كثير من الأجهزة كالمحولات السمعية والرادارات والتلفونات والحواسيب وغيرها، إن معظم تلك المواد هي من النوع أحادية الطور single phase، وان دراسة خصائصها الكهربائية والتي تعتمد على عوامل متعددة منها نقاوة تلك المواد ونسب خلطها والضغط المسلط عليها وكثافتها الكتلية ودرجة حرارة حرقها [1-3]، وقد تم انجاز الكثير من البحوث من خلال دراسة استبدال ية الأيونات المعدنية فيها ، وفي هذا البحث تم دراسة معامل القدرة الكهروحرارية (تأثير سيباك) والتوصيلية الكهربائية ونوع حاملات الشحنة للمركب الفريتي وباستخدام تقنية جديدة تختلف تماما عما تم انجازه من بحوث سابقة، إذ تمت دراسة تأثير درجة حرارة التلدين المستخدم ة في تحضير عينات المركب الفريتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$.

إن هذه الفريتات المرنة قد تم تصنيفها على أنها من نوع p-type نسبة إلى تنطط الفجوات عند مواقع رباعي وثمانى السطوح [4-5] عندما تكون درجة حرارة التلدين غير كافية للوصول إلى درجة حرارة التلدين المناسبة لها والتي تعطي خصائص كهربائية أكبر ما يمكن. كما أن هنالك دراسات تناولت تأثير برم الإلكترونات والتي تعطيها خصائص فيزيائية مميزة عندما تكون حاملات الشحنة فيها عند المواقع من نوع n-type ومن نوع p-type [1]. يهدف البحث إلى القيام بإجراء قياسات خاصيتي التوصيلي ة الكهربائية والتأثير الكهروحراري (معامل سيباك) للمركب $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ كدالة لدرجة الحرارة في المدى مابين $23^{\circ}C$ إلى $323^{\circ}C$ بعد تلدينه بدرجات حرارية تراوحت ما بين $850^{\circ}C$ إلى $1200^{\circ}C$. ودراسة التغيرات الحاصلة للمركب في الكثافة الكتلية وطاقات التنشيط [11] لذلك المركب.

الجزء العملي :

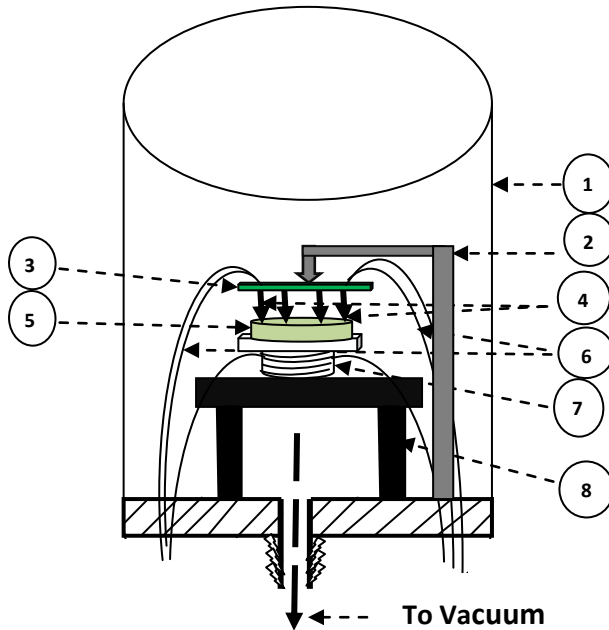
1. تحضير المادة : Material Preparation

حضرت عينات للمركب الفيريتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ المتعددة البلورات polycrystalline وبنسب تكافؤية صحيحة تسمى ستويكيومترية stoichiometric وباستخدام تقنية الخزف الاعتيادية أو السيراميكية [6-7]، ومن أكاسيد نقية (ذات نقاوة 99%) لكل من NiO و ZnO و Fe_2O_3 ووزنت باستخدام ميزان رقمي دقيق من نوع (OHAUS B100)، سخنت إلى درجة حرارة $100^{\circ}C$ ولفترة كافية للتخلص من الرطوبة. بعدها خلطت نفس كمية مولات تلك الأكاسيد وطحنت في هاون من العقيق ولمدة ثلاث ساعات لضمان الحصول على خليط متجانس. ثم سخن الخليط في فرن كهربائي وفي وجود الهواء الجوي ولدرجة حرارة لا تزيد عن $1000^{\circ}C$ كي لا تتحلل أيونات Ni^{2+} مكونة أيونات Ni^{3+} ولمدة 24 ساعة ثم ترك الخليط ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة وبمعدل درجة حرارة واحدة لكل دقيقة، إن هذه العملية تسمى بعملية التليد الحراري sintering. ثم بعدها تمت عملية كبس مسحوق المركب للحصول على عينات وبشكل أقراص pellets أنصاف أقطارها 1cm وسمكها يتراوح ما بين 2mm إلى 4mm وباستخدام مكبس ميكانيكي وبضغط يتجاوز 10 ton/cm^2 . جرت عملية التليد الحراري annealing بتسخين الأقراص إلى درجات حرارية مختلفة من الدرجة الحرارية $850^{\circ}C$ (900, 950, 1050, 1100, 1150, 1200, 1000) ولمدة 24 ساعة. تركت العينات لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة بعدها أصبحت العينات جاهزة للاختبار.

2. القياسات العملية : Measurements

إن الجهاز المستخدم في قياسات القدرة الكهروحرارية مبين في الشكل (1). والذي يتضمن كلا مما يأتي :

- (1) الحاوية الزجاجية.
- (2) ماسك قاعدة المجسات.
- (3) قاعدة المجسات الأربعة.
- (4) المجسات الأربعة.
- (5) عينة الاختبار.
- (6) قاعدة العينة.
- (7) سخان كهربائي متغير الشدة.
- (8) قاعدة.



الشكل (1): يمثل مقطع عرضي للجهاز المستخدم

في قياسات التوصيلية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية

إن هذا الجهاز قد تم ربطه مع مضخ

(mmHg) وذلك لتجنب فقدان الحمل الحراري بين العينة والمحيط الخارجي وكذلك لتفادي مشكلة

التأكسد بسبب درجة الحرارة العالية للعينات أثناء إجراء عمليات الاختبار . إن قياسات التوصيلية الكهربائية القدرة الكهروحرارية قد أنجزت في مدى مح دود من الدرجات الحرارية تراوحت ما بين $23^{\circ}C$ إلى $323^{\circ}C$.

استخدمت طريقة الاتصال الميكانيكي في قياس التوصيلية الكهربائية وكما مبين في الشكل (1)، إذ وضعت العينة فوق قاعدة وتم تسخينها وباستخدام المعادلة الآتية تم حساب التوصيلية الكهربائية وكما يأتي :

$$\sigma = \frac{WI}{VA} \dots\dots\dots (1)$$

حيث تمثل كلا من W و A و V و I - سمك ومساحة العينة و فرق الجهد المسلط والتيار الكهربائي المار خلال العينة على التوالي.

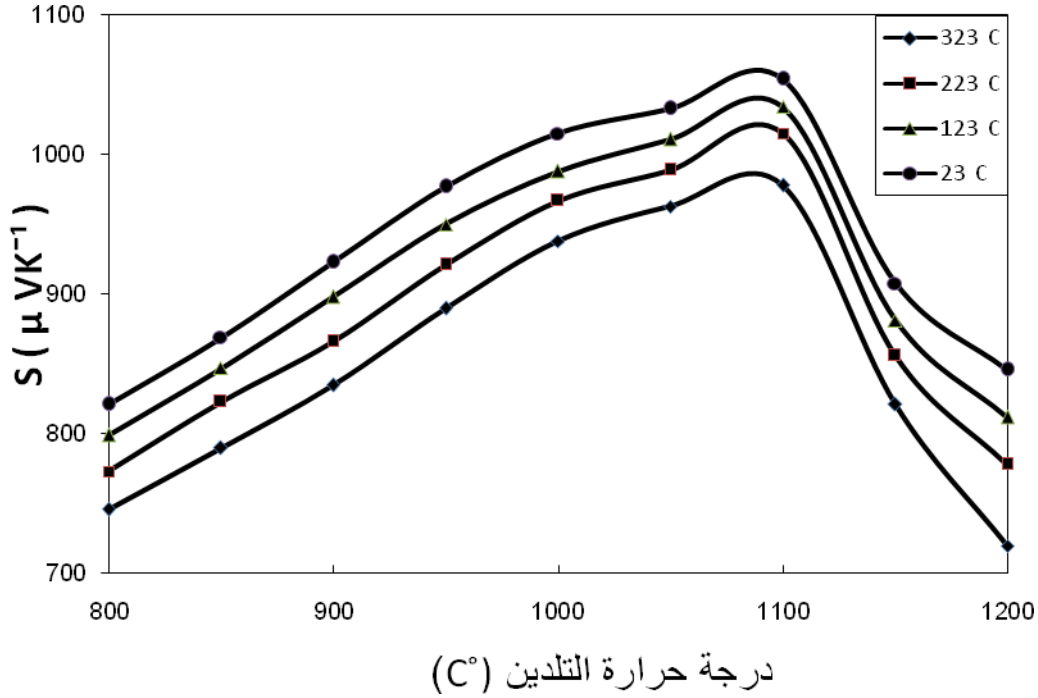
كما أن قياس القدرة الكهروحرارية (معامل سيباك) والتي تعتمد على استحداث فرق في درجات الحرارة ΔT على طرفي العينة والنااتج عن وجود السخان الحراري، إذ تتولد قوة دافعة كهربائية ΔV على طرفي العينة . وبذلك فان معامل القدرة الكهروحرارية S يمكن حسابه كما يأتي:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \dots\dots\dots (2)$$

3. النتائج والمناقشة : Results and Discussion

1.3 : تأثير التلدين على معامل سيباك Effect of Annealing on Seeback coefficient

يوضح الشكل (2) علاقة معامل سيباك كدالة لدرجة حرارة التلدين وضمن درجات حرارية مختلفة $(23, 123, 223, 323)^{\circ}C$. إذ يتضح من الشكل بأن معامل سيباك يزداد في الطور التكعيبي مع ارتفاع درجة حرارة التلدين من درجة حرارة $800^{\circ}C$ إلى أن وصلت درجة الحرارة التلدين $1100^{\circ}C$ بعدها أخذت معاملات سيباك بالهبوط التدريجي، بسبب إعتمادية القدرة الكهروحرارية (معاملات سيباك) على درجة حرارة التلدين [8] للمركب المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ والتي ساهمت بشكل فعال في عملية سحب الفونونات وزيادتها وحجب الالكترونات من الظهور عند حدود العينة عند وقت القياس إن هذا يعود بطبيعة الحال إلى مواقع البرم العلوي spin up positions عندما تكون درجة حرارة التلدين أقل من $1100^{\circ}C$ ومواقع البرم السفلي spin down positions عندما تكون درجة حرارة التلدين أكبر من $1100^{\circ}C$ إلى أن بلغت درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$.



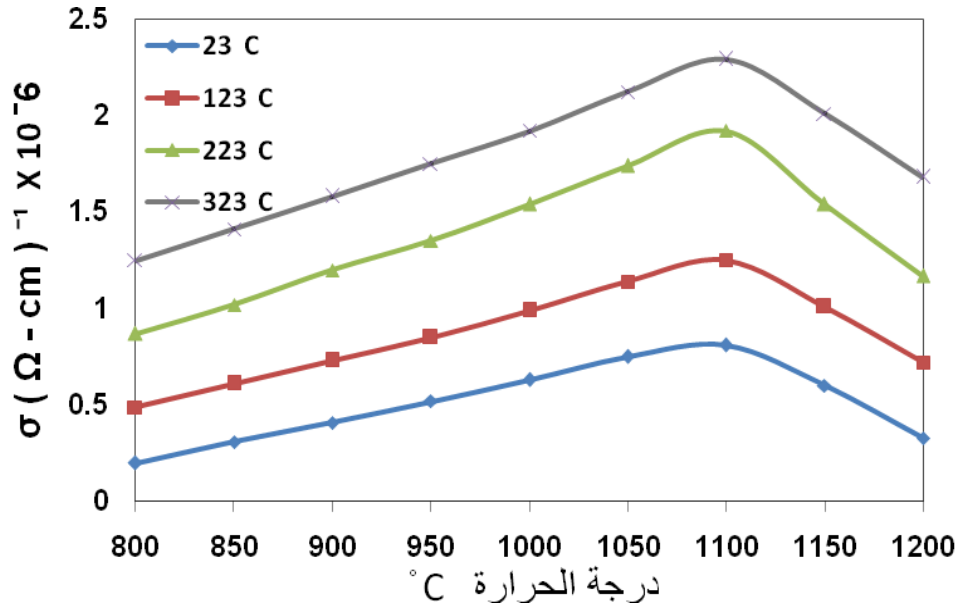
الشكل (2) : علاقة معامل سيبيك S مع درجة حرارة التلدين للمركب الفيريتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$

إن إشارة القدرة الكهروحرارية لمعاملات سيبيك كانت موجبة لهذا المركب في مدى درجات الحرارة قيد الدراسة . لذلك فإن حاملات الشحنة الرئيسية الناقلة هي الفجوات holes. وكما مبين في الشكل (2) بأن قيم معاملات القدرة الكهروحرارية كانت عالية عند درجات الحرارة من 23 °C إلى 123 °C ثم بدأت بعدها بالهبوط عند درجات الحرارة من 223 °C إلى 323 °C، مما يشير إلى أن حركية حاملات الشحنة كانت من نوع p (الفجوات) أعلى من حركية حاملات الشحنة من نوع n (الالكترونات) مما يتسبب في جهد كهربائي عالي لمعاملات القدرة الكهروحرارية [5].

2.3 : تأثير التلدين على معامل التوصيل الكهربائي Effect of Annealing on Electrical Conductivity

يوضح الشكل (3) التوصيلية الكهربائية كدالة لدرجة حرارة التلدين وضمن درجات حرارية مختلفة (23, 123, 223, 323)°C. إذ يتضح من الشكل (3) بأن التوصيلية الكهربائية σ قد تزايدت مع ارتفاع درجة حرارة التلدين من درجة حرارة 800°C إلى أن تصل درجة الحرارة التلدين 1100°C بعدها تأخذ معاملات التوصيل الكهربائي بالانحدار التدريجي، كذلك فإن التوصيلية الكهربائية σ ازدادت مع زيادة درجات الحرارة ويمكن تفسير ذلك بأن الارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة نوع p (الفجوات) والذي أدى إلى زيادة التوصيل

الكهربائية بشكل عام [8]. وعلى العموم فإن جميع عينات الفرايت المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ الذي أجريت عليه الاختبارات كانت شبيهة بأشباه موصلات من النوع n-type و p-type بسبب زيادة توصيلتها الكهربائية مع ازدياد درجات حرارتها والذي يمكن استنتاجه من خلال كلا الشكلين (2) و (3) حيث أن التشكيل المتراس compact form للجسيمات المتكونة جزئياً والمكبوسة مع بعضها على طول السطح وبعد تلدينها بدرجات



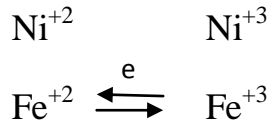
الشكل (3) : علاقة التوصيلية الكهربائية σ مع درجة حرارة التلدين للمركب الفرايتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$

الأقل من درجة الحرارة $1100^{\circ}C$ [9]، إلا أن تلك الجسيمات أخذت بالتنامي والتبلور مع حرارة مختلفة تتشكل على حدودها بعض الانخلاعات voids أو المسامات pores عند درجات الحرارة بعضها الآخر لتشكيل البلورات بعد ما أصبحت كثافتها الكتلية كبيرة والتي بلغت عند أقصاها عند درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$ وكما مبين في الجدول (1):
الجدول (1) : قيم الكثافة الكتلية نسبة إلى درجة حرارة التلدين

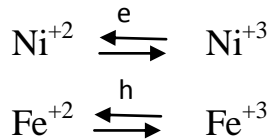
درجة حرارة التلدين (°C)	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
الكثافة الكتلية gm / Cm ³	4.901	4.933	4.948	4.961	4.979	4.982	5.158	5.016	4.983

وحيث أن الكثافة الكتلية والتي تعرف على أنها كتلة وحدة الحجم، فإنه يلاحظ بأن زيادة درجات حرارة التلدين في المركب الفرايتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ يحدث فيه تمداً في حجوم حبيباته

البلورية المتكون منها والذي يكون مصحوباً أيضاً في زيادة مساحة الحدود الحبيبية للمركب، وكنتيجة لذلك فإن الكثافة الكتلية تزداد الطاقة السطحية الكلية للمادة وتصل عند أقصاها عند درجة الحرارة 1100°C وكما هو واضح من الجدول (1)، بعدها تبدأ المادة نقصان في حجم حبيباتها الصغيرة. كما أن النمو الحبيبي grain growth ووجود المسامات persistence of pores لهما تأثير واضح في الخصائص الكهربائية لتلك الفريتات المدنة بدرجات حرارية مختلفة [10]، إذ أن الخصائص الكهربائية لتلك المركبات تتأثر كثيراً بالتغيرات الحاصلة في التركيب البلوري نتيجة للتغيرات بارتفاع درجة حرارة التلدين مما ينشأ عنه بروز في تلك المسامات ضمن الحدود الحبيبية. كما أن زيادة درجة حرارة التلدين من درجة حرارة 800°C إلى أن تصل 1100°C تبدأ الفجوات في الأيونات التكافؤية المعدنية Ni^{+2} و Ni^{+3} بالتواجد والظهور الفعال والتغلب على حاجز الجهد الذي يفصل بينها ويزداد معدل تنطط الفجوات عند مواقع رباعي السطوح وكذلك وبنفس الدرجة فإن معدل تنطط الأيونات للأيونات Fe^{+2} و Fe^{+3} يزداد عند مواقع ثماني السطوح، وكما يأتي:



أما زيادة درجة حرارة التلدين فوق درجة حرارة 1100°C يحدث العكس تماماً، إذ تبدأ الأيونات في الأيونات التكافؤية المعدنية Ni^{+2} و Ni^{+3} ، إذ أن معدل تنطط الأيونات يزداد عند مواقع رباعي السطوح وكذلك فإن معدل تنطط الفجوات للأيونات التكافؤية Fe^{+2} و Fe^{+3} يزداد عند مواقع ثماني السطوح [11]، وكما يأتي:



ولكن عندما تكون درجة حرارة التلدين عند درجة الحرارة 1100°C تصل ميكانيكية التنطط عند أقصاها، كما هو واضح أيضاً من قيم طاقات التنشيط E_a لحاملات الشحنات والتي تم حسابها من معادلة ارهينيوس [13] وكما يأتي:

$$\ln \sigma(T) = -\frac{E_a}{K_B T} + \ln \sigma_0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

حيث تمثل $-K_B$ ثابت بولتزمان. ويتبين من تلك القيم أن طاقات التنشيط E_a تصل أقصاها عند درجة الحرارة 1100°C وكما مبين في الجدول (2).

الجدول (2): قيم طاقات التنشيط نسبة إلى درجة حرارة التلدين

درجة حرارة التلدين ($^{\circ}C$)	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
طاقة التنشيط (eV)	0.086	0.147	0.199	0.236	0.277	0.323	0.378	0.316	0.298

وحيث إجراء مقارنة بسيطة نتائج هذا البحث مع نتائج الدراسات المستحصلة من بحوث سابقة [1-4-5-7-12-13] نلاحظ أنها تكون متطابقة من حيث قابليتها في التوصيلية الكهربائية σ مع زيادة درجة معاملتها الحرارية، ولكن لم يتسنى لتلك الدراسات دراسة قابلية توصيلتها الكهربائية σ مع زيادة درجات حرارة تلدينها . ونفس الشيء ما حصلنا عليه عند مقارنة معاملات القدرة الكهروحرارية لها.

٤. الاستنتاجات: Conclusions

يمكن الخروج بعدد من الاستنتاجات من هذا العمل تلخص بالاتي:

- (١) إن معامل سيباك يزداد في الطور التكميبي مع ارتفاع درجة حرارة التلدين من درجة حرارة $800^{\circ}C$ إلى أن وصلت درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$ بعدها أخذت معاملات سيباك بالهبوط التدريجي.
- (٢) إن معاملات التوصيل الكهربائي تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التلدين من درجة حرارة $800^{\circ}C$ إلى أن وصلت درجة حرارة التلدين إلى $1100^{\circ}C$ بعدها أخذت معاملات التوصيل الكهربائي بالانحدار التدريجي ، ان اغلب حاملات الشحنة في هذا المركب كانت من النوع p-type إلى أن وصلت درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$ بعدها أخذت حاملات الشحنة تكون من النوع n-type .
- (٣) إن قيم الكثافة الكتلية وطاقات التنشيط للمركب الفرايتي المرن $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ قد بلغت أقصاها كذلك عندما بلغت درجة حرارة التلدين $1100^{\circ}C$.

- 1) Verma, Anjali, Dube, Dinesh C. (2005) "**Processing of Nickel-Zinc Ferrites Via the Citrate Precursor Route for High Frequency Applications**", Journal of the American Ceramic Society, Volume 88, Number 3, pp. 519-523.
- 2) C M B Henderson, JMCharnock (2007) "**Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study**" IOP PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, J. Phys.: Condens. Matter 19.
- 3) Ahmed MA., Elnimr MK., & Amer MA., (1996) "**The Ac Electrical Conductivity of Co-Substituted Sb-Ni Ferrites**", Journal of Magnetism & Magnetic Materials, Vol. 152, No. 3, PP 391-395.
- 4) Hammad SM., (1998) "**Structure, Electrical Conductivity, and Dielectric Constant of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$** ", Materials Chemistry & Physics, Vol.56, No.2, PP 102-107.
- 5) Abdeen AM., (1998) "**Electrical Conduction in Ni-Zn Ferrites**", Journal of Magnetism & Magnetic Materials, Vol. 185, No. 2, PP 199-206.
- 6) Nakamura T., Okana Y., (1997) "**Low Temperature Sintered of Ni-Zn-Cu Ferrite**", In Proc. 7th Conf. Ferrite Bordeaux. France.
- 7) R. L. Mancera, G. Ridlova, (2005) "**Kinetics of the crystallisation of Ni-Zn ferrite powders prepared by the hydrothermal method**" Published by Maney on behalf of the Institute of Materials, Minerals and Mining.
- 8) G P JOSHI, N S SAXENA,(2003) "**Band gap determination of Ni-Zn ferrites**", Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 4, pp. 387-389. © Indian Academy of Sciences.
- 9) G. Teichert, F. Gräbner, (2002) "**Ni-Zn FERRITE THIN FILMS AND MULTILAYERS FOR EMC APPLICATIONS**" *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*, VOL 53. NO 10/S .
- 10) E.C.Snelling, B.Sc (Eng), C. Eng, F.I.E.E. (1969) "**Soft Ferrites, Properties and Applications**" Multards Research Laboratories, London ILI FFE Books LTD.
- 11) M. El-Saadawy, M.M.Barakat, (1999) "**Electrical Conductivity of Cobalt – doped BaZn hexagonal ferrites**", Journal of Magnetic and Materials 319-322 .
- 12) R. A. Rasool, (2004) "**Effect of Substitution Ions on Structural, Electrical and Magnetic Systems Mg-Mn, Ni-Zn, Mn-Zn**", Athesis of PhD, University of Mosul/Collage of Education/ Department of Physics.
- 13) V. R. Murthy (1976) "**Electrical Conductivity of some Nickel – Zinc ferrites**" Phys. Stat. Sol., Vol.38, No.617, PP 647-651.