تحديد التركيز الأمثل لأيونات Zn^{2+} في نظام الفرايت المرن Mn-Zn من خلال دراسة الخصائص الكهربائية والتأثرية المغناطيسية

رعـد أحمـد رسـول
قسم الفيزياء – كلية التربية
جامعة الموصل

تاريخ الاستلام 2004/5/29 تاريخ القبول 2005/2/16

ASTRACT

In order to study the practicability delimitating the optimal electrical properties have been studied for soft ferrite system $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, which prepared by solid state method in the temperature range 300 to 550 K by substituting Mn^{2+} ions instead of Zn^{2+} ions. The resulting of this study shows that the electrical conductivity for these systems were optimal value (10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1}). The calculation of activation energy gave of 0.25 eV and 0.33 eV. The positive sign of thermoelectric power (seeback coefficient) for these systems means that the majority carriers were holes.

Also the optimal magnetic susceptibility properties resulted in values $-132x10^{-5}$, $-662x10^{-5}$. From the electrical properties (electrical conductivity and thermoelectric power) and magnetic susceptibility, the optimal results when concentration ions for these systems is $\mathbf{Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4}$,which means equaled 0.4 to Zn^{2+} ions and 0.6 to Mn^{2+} ions.

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة إمكانية تحديد الخصائص الكهربائية المثلى لأنظمة الفريتات المرنة $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ والمحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة في مدى من الدرجات الحرارية بين 300 K و 550 K من خلال استبدالية الأيونات Mn^{2+} بديلا عن أيونات Zn^{2+} ، إذ أظهرت نتائج هذه الدراسة أن الايصالية الكهربائية لهذه الأنظمة كانت بحدود (10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1}) ، وتم حساب طاقات التنشيط في هذه الأنظمة والتي كانت تتراوح بين 0.25 eV و 0.33 eV ، وكانت إشارات القدرة الكهروحرارية (معامل سيباك) موجبة

في تلك الأنظمة ضمن درجات الحرارة قيد الدراسة ، مما يدلل على أن الحاملات الرئيسية للشحنات الكهربائية فيها كانت الفجوات .

كما أظهرت نتائج هذه الدراسة تحديد خاصية التأثرية المغناطيسية magnetic susceptibility الأمثل في أنظمة الفريتات المرنة $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ أنها كانت قد تراوحت مابين $-132x10^{-5}$ و $-662x10^{-5}$. وفي كلا الاختبارين للخصائص الكهربائية (الايصالية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية) والتأثرية المغناطيسية تمثلت أفضل النتائج المستحصلة في نظام فريتات $\mathbf{Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4}$ أي عندما يكون تركيز الأيونات Zn^{2+} مساويا إلى 0.4 وتركيز الأيونات Mn^{2+} مساويا إلى 0.6 .

المقدمـــــــة

إن أحد المهام الأساسية في فريتات Mn-Zn المستحصلة تقنيا هو تحسين نماذج للتبريد الأمثل optimal cooling mode اعتمادا على المكونات والأحجام والتراكيز المولية في هذه الفريتات [1]. وفي كل الأحوال فان إستبدالية الأيونات الثنائية التكافؤ في هذه الفريتات يجب أن لا تزيد عن الحدود المولية في صيغتها الكيميائية العامة $M.Fe_2O_4$.

إن دراسة تأثير إستبدالية الأيونات الثنائية التكافؤ Mn^{2+} و Zn^{2+} في الفريتات المرنة Mn – Zn مهم جدا لغرض تحسين المواصفات الكهربائية والمغناطيسية في تلك المواد ، حيث قام العديد من الباحثين في إجراء مثل تلك الدراسة أمثال Singh [2] والسعداوي [3].

وحسب الصيغة الكيميائية العامة للفريتات $M.Fe_2O_4$ ، وحيث أن M تتمثل بأيونات ثنائية التكافؤ، ففي هذا البحث تم إضافة الأيونات ثنائية التكافؤ Zn^{2+} إلى الفرايت المرن $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ، وضمن تراكيز مولية (x) مختلفة بحيث لا يكون تركيز الأيونات في مواقع (A) رباعي السطوح أكبر من واحد وتركيز الأيونات في مواقع (B) ثماني السطوح اكثر من اثنين [4]. حيث تتغير قيم x مابين الصفر إلى 1.0 ، وكما هو عليه الحال في هذه الدراسة فان نسبة التراكيز المولية لاوكسيد المنغنيز MnO ستكون متوازنة مع نسب التراكيز المولية لاوكسيد الخارصين ZnO في نظام فريتات المرنة Mn – Zn ككل.

تعد المواد الفرايتية المرنة Mn-Zn واحدة من المواد السيراميكية المهمة جدا التي تستخدم في تصنيع المغانط المؤقتة التي تدخل في تطبيقات كثيرة منها المحولات السمعية والرادارات والتلفون وغيرها ، إن معظم تلك المواد هي أحادية الطور single phase وان الخصائص المغناطيسية لها تجعلها مهمة لكثير من التطبيقات العملية من معرفة خصائصها

الكهربائية والمغناطيسية والتي تعتمد على عدة عوامل منها نقاوة المواد المستخدمة في التحضير ونسبة الخلط وضغط المكبس والكثافة ودرجة حرارة الحرق لها وعوامل أخرى مهمة [5] كما أن هذه الفريتات تستخدم دون أي فقدانات (خسائر) إلى حدود الترددات التي تصل إلى 500 *Hz* ، تمتاز هذه المواد بنفاذية مغناطيسية عالية تصل إلى حوالي مابين 1000 *T* إلى 2000 *T* ، والقوة القسرية لها تصل إلى اقل من 1*Oe*، أما مقاوميتها الكهربائية تكون أوطأ مما هو عليه الحال في أنظمة الفريتات المرنة الأخرى مثل فريتات Ni-Zn وفريتات Mg - Mn [6].

إن النفاذية المغناطيسية μ_o magnetic permeability في مثل هذه المركبات السيراميكية يعتمد على متوسط الحجم الحبيبي فيها من خلال تأثير درجات الحرارة التلبيدية sintering process وزمن التلبيد ، كما تمتاز هذه المواد أيضا بانخفاض قيم الفقدانات hysteresis losses (الهسترية والتيارات الدوامة والمتبقيات الأخرى)، كما تمتاز بارتفاع ثابت العازل الكهربائي dielectric constant (عند مدى الحدود المناسبة لمدى التردد) [7] .

يهدف البحث التوصل إلى قيم التراكيز المثلى في نسب أيونات الخارصين x وايونات المنغنيز في الصيغة النهائية لفريتات $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ المرنة من خلال تحليل قياسات الايصالية الكهربائية electrical conductivity ومعاملات القدرة الكهروحرارية thermoelectric coefficients (تأثير سيباك seeback effect) وحسابات طاقات التنشيط activation energies وكذلك تحليل قياسات التأثرية المغناطيسية magnetic susceptibility .

التقانة التجريبية

1-تحضير العينات

تم تحضير نماذج أنظمة الفريتات المرنة $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ بالطريقة السيراميكية (تفاعل الحالة الصلبة) وحسب التراكيز المولية لكل مركب وكما يأتي :

توزن نفس كمية المولات من الأكاسيد وحسب الأوزان الجزيئية وكما يأتي :

فمثلا لحساب الكتل المولية من الأوزان الجزيئية للنظام $Mn_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4$، فان الصيغة الكيميائية لهذا المركب تكتب كما يأتي :

$$0.9\ MnO + 0.1\ ZnO + 0.5\ Fe_2O_3$$

أما الوزن الجزيئي الكلي(M_{total}) للمركب تم حسابه من حاصل قسمة العدد المولي لكل عنصر على 2 مضروبا بالوزن الجزيئي للعنصر وكما يلي :

$M_{total} = 0.45 * 70.9374 + 0.05 * 81.3694 + 0.25 * 159.7922 = 75.93835.$

وبذلك ستحسب النسب المئوية الوزنية لأكاسيد ذلك النظام كما يأتي :

$m_{ZnO} = (0.45\ M_{ZnO} / M_{total}) * 100 = 42.03\ \%\ wt.$
$m_{MnO} = (0.05\ M_{MnO} / M_{total}) * 100 = 5.36\ \%\ wt.$
$m_{Fe2O3} = (0.25\ M_{Fe2O3} / M_{total}) * 100 = 52.61\ \%\ wt.$

بذلك يصبح المجموع الكلي % 100

تم حساب النسب الوزنية المئوية لبقية التراكيز من النسب المئوية الوزنية المبينة أعلاه .

خلطت الكميات الموزونة أعلاه وطحنت طحنا جيدا بالاستعانة بهاون العقيق والطاحونة الكهربائية ولفترة من الزمن تصل إلى 6 *ساعات* وذلك للحصول على خليط متجانس وجسيمات ذات أحجام مناسبة . ووضع الخليط النهائي في بوتقة خزفية في فرن كهربائي وتسخن بوجود الهواء الجوي إلى درجة 1000 C^o ولمدة 24 *ساعة* وتسمى عملية التسخين تلك بعملية التلبيد الأولية Pre-Sintering Process . كبست العينات المراد تهيئتها لاختبار خصائصها الكهربائية على شكل أقراص pellets ذات نصف قطر 0.65 *cm* وبسمك 0.3 *cm* والعينات المراد اختبار خصائص التأثرية المغناطيسية بشكل مسحوق ، وأخيرا تم وضعها في الفرن الكهربائي بدرجة حرارة 1300 C^o ولمدة 3 ساعات ، هذه العملية تسمى بالتلدين الحراري annealing والتي يحدث فيها انتشار داخلي للجسيمات المتجاورة وتتاح لها الفرصة لكي تتموضع وتتمركز في مواقعها وتتماسك مع بعضها البعض للتقليل من المسافات بسبب انتشار الفراغات على سطح تلك العينات .

2- قياس الايصالية الكهربائية ومعامل القدرة الكهروحراري

استخدمت طريقة الاتصال الميكانيكي في قياس الايصالية الكهربائية وكما مبين في الشكل (1) ، إذ وضعت العينة بين قرصين يصنعان بشكل ملائم لأبعاد العينة ويحيطان بها ويثبت في كل قرص مزدوج حراري من مادتي النحاس والكونستنتان لقياس درجة حرارة السطحين العلوي والسفلي للعينة . وتحسب الايصالية الكهربائية باستخدام المعادلة الآتية :

$$\sigma = WI / VA$$

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

ولقياس معامل القدرة الكهروحرارية (تأثير سيباك) التي تعتمد على استحداث فرق في درجات الحرارة ΔT على طرفي العينة بربط سخان حراري Heater على أحد طرفيها ، وبربط الطرف الآخر بنقطة ذات درجة حرارة ثابتة Heat sink وكما في الدائرة الكهربائية المبينة في الشكل (1) ، إذ تتولد قوة دافعة كهربائية ΔV على طرفي العينة . بذلك فان معامل القدرة الكهروحرارية S يمكن تمثيله بما يأتي :

$$S = \Delta V / \Delta T$$

3- قياس التأثرية المغناطيسية

للتعرف على التصرفات المغناطيسية لأنظمة الفريتات المرنة $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$، فقد تم إجراء قياسات التأثرية المغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز الماغنيطوميتر Magnetometer وكما مبين في الشكل (2) ، الذي يبين مخططا لفكرة منظومة الميزان المغناطيسي الذي يستند وبشكل أساسي على فكرة (تقانة) كيوري – فاراداي [8] . وتعتمد هذه التقانة على وجود قوة مغناطيسية عمودية مصدرها مغناطيس كهربائي electromagnet ذو مجال مغناطيسي لاخطي nonlinear أي بانحدار $? H / ? Y$ ذي قيمة معينة . وعادة ما نحصل على مجال من هذا النوع عندما تكون الفجوة الفاصلة بين وجهي الأقطاب المغناطيسية غير منتظمة . إذ تقاس هذه القوة بميزان إلكتروني دقيق وحساس جدا، وتحسب كما يأتي :

$$F = m \chi [? H / ? Y]$$

حيث m – كتلة العينة (*gm*) .

χ – التأثرية المغناطيسية (*B.M*) .

H – شدة المجال المغناطيسي (*orested*) .

وتعتبر هذه من الطرق غير المباشرة في قياس التأثرية المغناطيسية (χ) للمواد، إذ يتم تعيير الجهاز عادة بقياس القوى المسلطة على كتلة معلومة من مادة قياسية كمعدن الفضة النقي وحساب مقدار تأثريته المغناطيسية بدقة . الجهاز يتم تصفيره مسبقا وذلك بطرح قيمة القوة المسلطة على حاوية العينة التي تكون من مادة دايامغناطيسية مثل مادة الجهاز وذلك لقياس القوة الحقيقية المسلطة على العينة .

النتائج والمناقشة

أظهرت نتائج الايصالية الكهربائية σ نسبة إلى درجات الحرارة المطلقة T في مدى الدرجات الحرارية من $300K$ إلى $550K$ وكما مبين في الشكل (3) ، إذ أن منحنيات الايصالية الكهربائية σ تزداد مع زيادة درجة الحرارة ومن المرتبة

10^{-1} $(\Omega\ cm)^{-1}$ ، وهي كذلك تتباين نسبة إلى تراكيز الأيونات الاستبدالية للنظام الفرايتي $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ، إذ يلاحظ انه عندما يكون تركيز أيونات Zn^{2+} المضافة مساويا إلى 0.4 (أي في نظام فريتات $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$) أن الايصالية الكهربائية σ تكون عند أقصاها في ذلك النظام ، وهذا ناتج بالطبع إلى سهولة تحركية حاملات الشحنة Zn^{2+} و Mn^{2+} عند مواقع رباعي السطوح A وتبادل المواقع مع الأيونات المعدنية Fe^{3+} عند مواقع ثماني السطوح B وزيادة عددها تلك التراكيز (أي عندما X=0.4) بصورة اكبر مما هو عليه عند بقية التراكيز الأخرى والذي سيؤدي إلى ارتفاع الايصالية الكهربائية σ وكما مبين في التفاعل الآتي :

$$Mn^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow Mn^{1+} + Fe^{2+}$$

إن وجود تلك الأزواج الأيونية $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ و $Mn^{2+}-Mn^{1+}$ ولنفس العنصر وبتكافؤات مختلفة تعطي نتائجها في ارتفاع وانخفاض الايصالية الكهربائية في تلك الفريتات [9] وهذا ربما يتسبب عن فسح مجال أوسع للكاتيونات للمرور في المواقع البينية في نظام فريتات $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ بصورة أكبر من بقية الأنظمة الأخرى .والشكل (4) يوضح ذلك التغير الكبير في علاقة الايصالية الكهربائية σ نسبة إلى تركيز أيونات الخارصين Zn^{2+} المضافة في النظام الفرايتي المرن $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ عندما كانت درجة الحرارة 450 K ، وهذا ينطبق على جميع الدرجات الحرارية التي تم إجراء القياسات عندها ، والمبينة في الشكل (3) .

وكما يبدو كذلك من نتائج معاملات القدرة الكهروحرارية α والمبينة في الشكل (5) كدالة لدرجة الحرارة أن نوعية حاملات الشحنة على العموم هي الفجوات holes كونها كانت ذات قيم موجبة ، وكذلك يبدو أن تلك القيم تتناقص تدريجيا مع ازدياد درجات الحرارة وخصوصا عند درجات الحرارة الأقل من 400 K وانخفاضها مع ازدياد درجات الحرارة . إن حركية حاملات الشحنة نوع p (الفجوات) في هذه النظم تكون أعلى من حركية حاملات الشحنة نوع n (إلكترونات) مما يتسبب في فولتية قدرة كهروحرارية عالية [10] ، أما الانخفاض التدريجي يعود إلى أن تلك القيم المرتفعة لها تكون مستقلة تقريبا عند درجة الحرارة ، لذا فانه يجب أن تصاحب بالية التنطط التي اقترحت من قبل Verway [11] وهذا ما يفسر كذلك الايصالية الكهربائية ، إذ أن هذا الانخفاض في قيم معاملات القدرة الكهروحرارية α يكون معاكسا لتغير الايصالية الكهربائية مع درجات الحرارة ، ويتبين كذلك بان قيم معاملات القدرة الكهروحرارية α تكون أعلى ما يمكن عندما يكون X=0.4 . وما يؤكد صحة ذلك التغير

الواضح في قيم طاقات التنشيط Ea في نظام فريتات $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ نسبة إلى التركيز والمبينة في الشكل (6) ، والتي تم حسابها من معادلة ارهينيوس [12] وكما يأتي :

$$\ln \sigma\ (T) = -E_a / k_B T + \ln \sigma_o$$

حيث تمثل من k_B ثابت بولتزمان . ويتبن من تلك القيم أنها تكون عند أقصاها عند التراكيز التي يتمثل عندها نظام الفريتات بالصيغة $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ ، وهذا مما يدل على سهولة حركية حاملات الشحنة عند التركيز X=0.4 بصورة اكبر من بقية التراكيز .

ولدراسة التاثرية المغناطيسية χ مع تركيز أيونات Zn^{2+} المضافة الاستبدالية X في نظام فريتات $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ والشكل (7) يبين تغير قيم التاثرية المغناطيسية χ ، والتي تزداد مع زيادة تراكيز الأيونات المضافة لأيونات الخارصين Zn^{2+} لتصل عند أقصى قيمة لها عندما تصبح X=0.4 والتي تبلغ ($-662X10^{-5}$ *B.M*) ، ثم تأخذ بالانحدار التدريجي عند التراكيز الأعلى ، هذا الانحدار التدريجي ربما يعود إلى تغير في طبيعة طور المادة الناتجة نتيجة لزيادة تركيز أيونات الخارصين مع تغيرات جذرية في البنية الإلكترونية للنظام الفرايتي متمثلة بسلوكية الأيونات الاستبدالية Zn^{2+} عند التراكيز الأعلى والأقل من X=0.4.

الاستنتاجات

بناء على ما استحصل من نتائج لقياسات للايصالية الكهربائية ومعاملات القدرة الكهروحرارية وطاقات التنشيط والتأثرية المغناطيسية ، فقد تم تحديد التراكيز المثلى في نظام الفريتات المرنة $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ عندما تكون قيم تراكيز أيونات الخارصين Zn^{2+} مساوية إلى 0.4 بينما تكون تراكيز أيونات المنغنيز Mn^{2+} مساوية إلى 0.6 ($Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$) ، وهو ما تم اتباعه من قبل Rasoul [6] ، وهي مطابقة للنتائج المستحصلة من قبل Tomohara K & Nakano M. [1&5] . لذا يوصي الباحث في إجراء بحوث مستقبلا لتطوير الخصائص الكهربائية والمغناطيسية عند تلك التراكيز في هذا النوع من الفريتات المرنة Mn-Zn .

المصـــــــادر

1- Nakano M. , Tomohara K. , Song J.M., Journal of Applied Physics, 87(9):6217-6219 (2000).

2- Singh M. , Sud S.P. Modern Physics Letters B, 14(14):531-537(2000) .

3- El-saadawy M. , Barakat M., Journal of Magnetism and Magn-etic Materials, 213:309-311 (2000).

4- Puri R.K., Journal of Materials Science, 29:2182 -2186(1994).

5- Nakano M. , Tomohara K. , Song J.M. , and Fukunaga H., Journal of Applied Physics, 87(9):6217-6219 (2000).

6- Rasoul R.A., Ph.D Thesis, University of Mosul, Education Collage, Department of Physics (2004).

7- Razzitte A.C. , Jacobo S.E., Journal of Applied Physics, 87(9): 6232 – 6234 (2000).

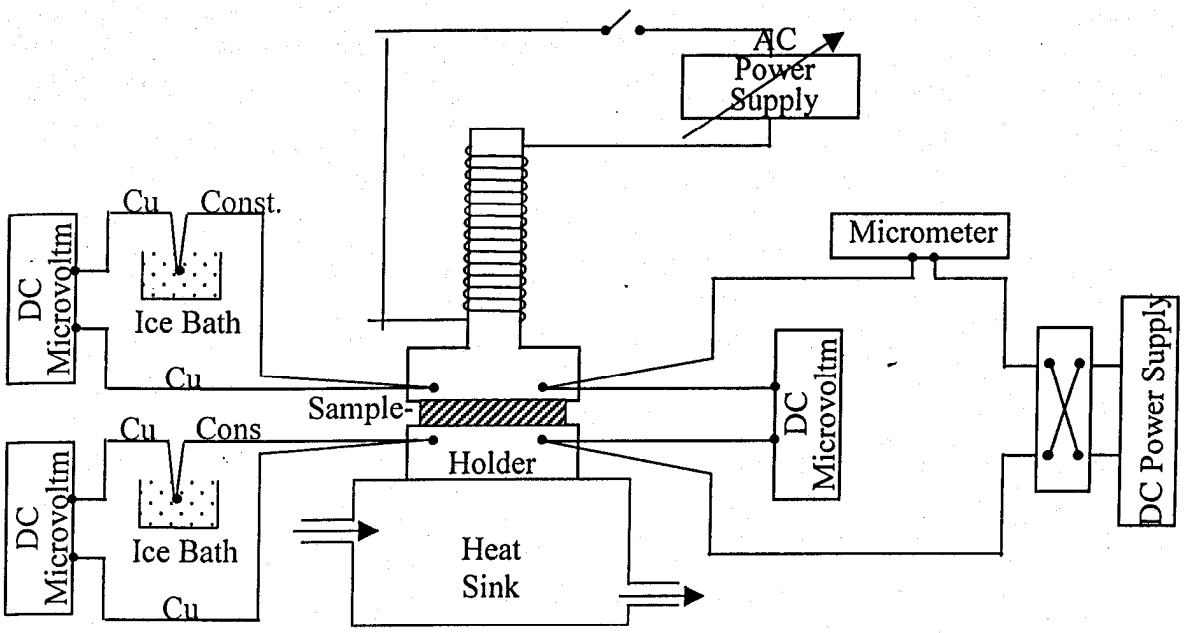
8- Mullay L,N., John Wiely Interscience, 1786 (1963).

9- Suchet J,P., D. Van Nostrand by Bulter and Tanner , London , UK (1965).

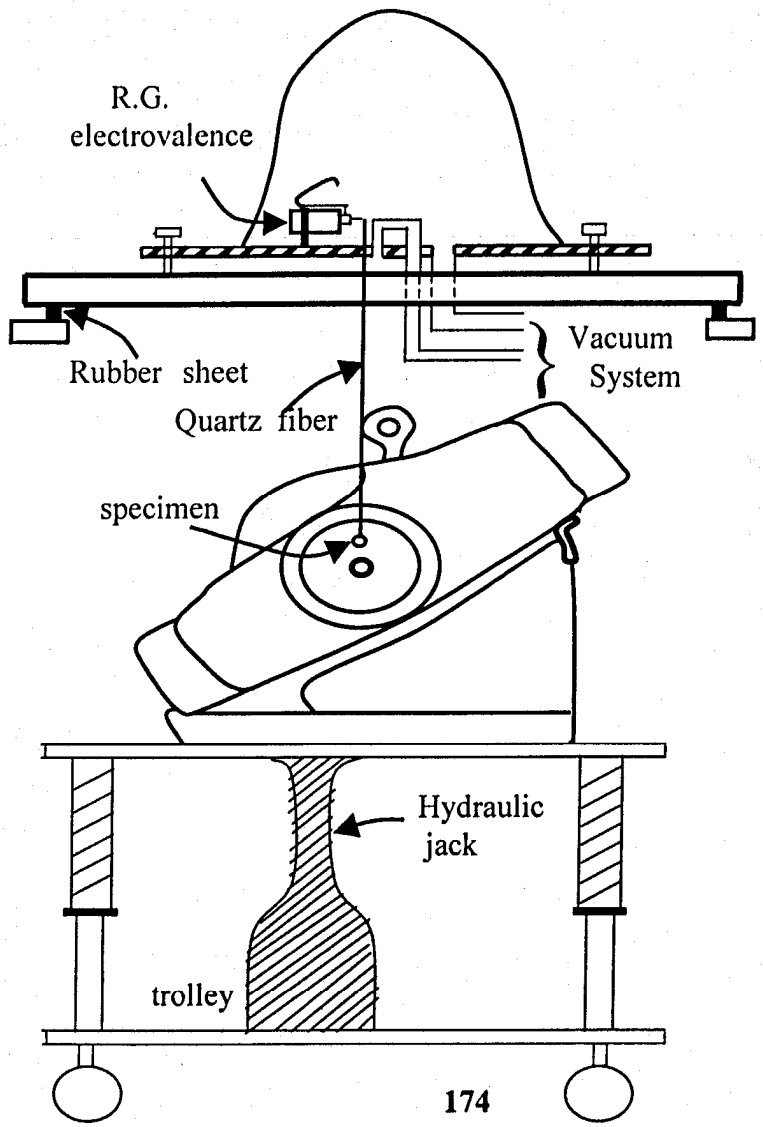
10- Kchirsagar S,T., J. Phys. Soc. Japan , 27(5):1164 (1969) .

11- Verwey E.J. , Heiman E.L., J. Chem. Phys., 15 (4):147-187 (1947).

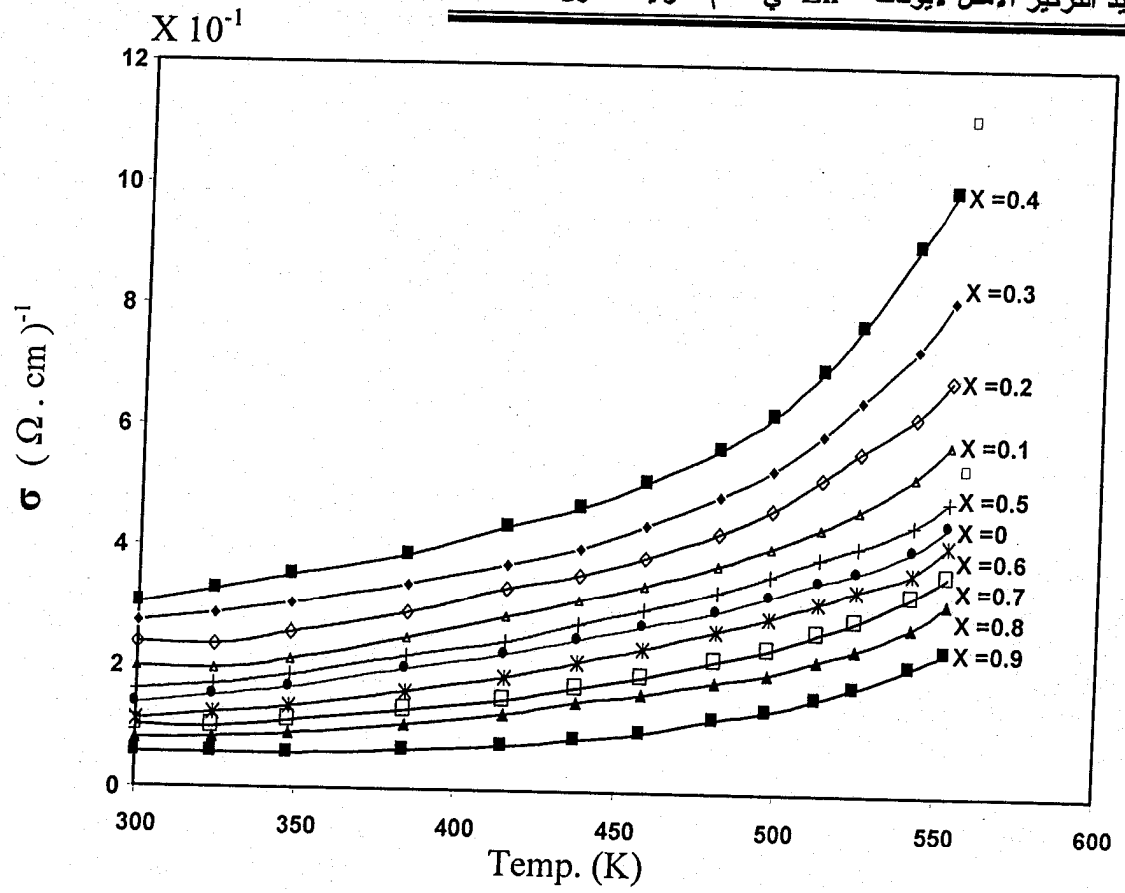
12- Suchet J.P. (1st ed.) Pergamon Press, Oxford, UK (1975).



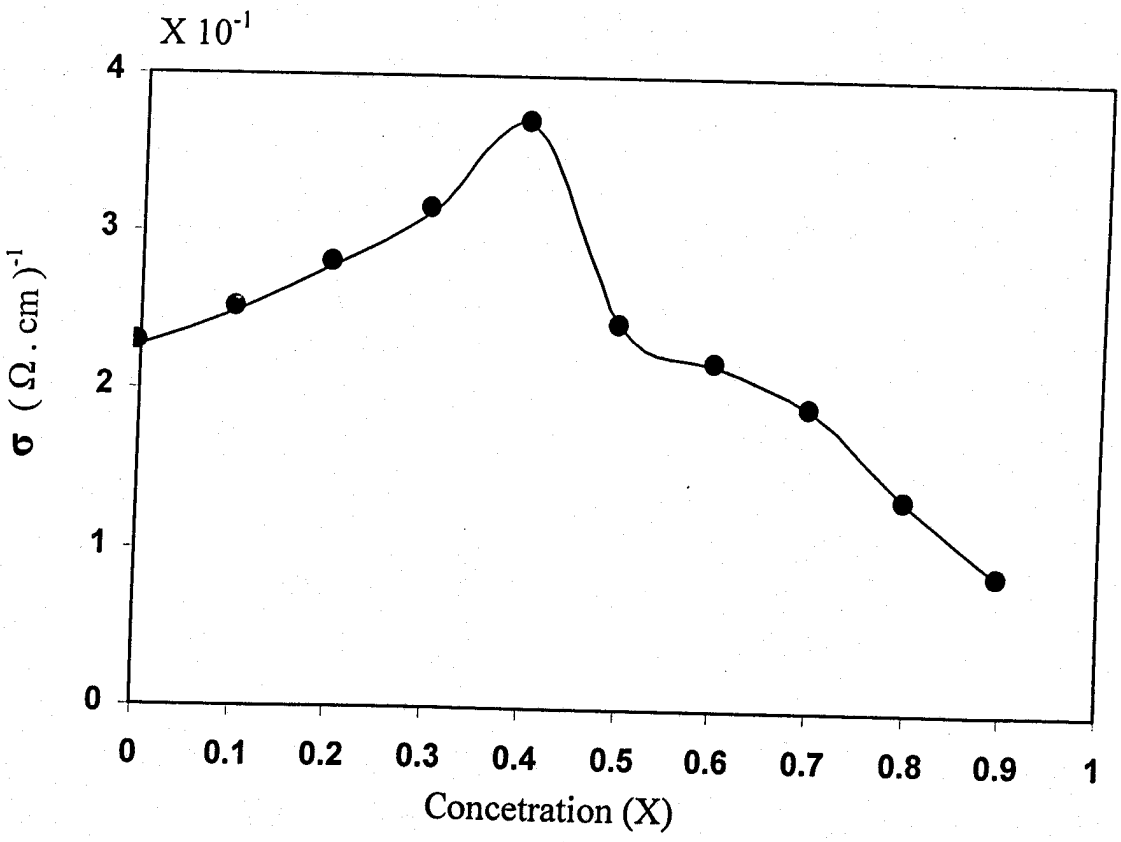
الشكل (1) : الدائرة الكهربائية لقياسات الايصالية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية



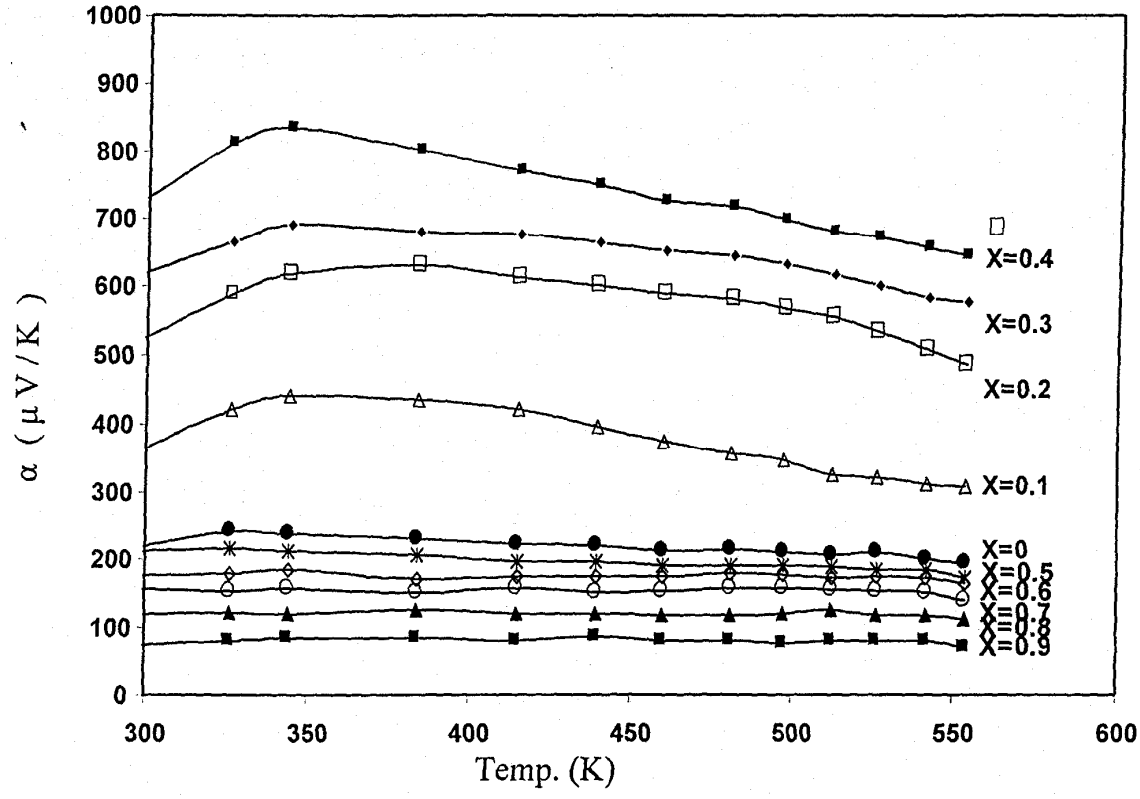
الشكل (2) : جهاز قياس التأثرية المغناطيسية



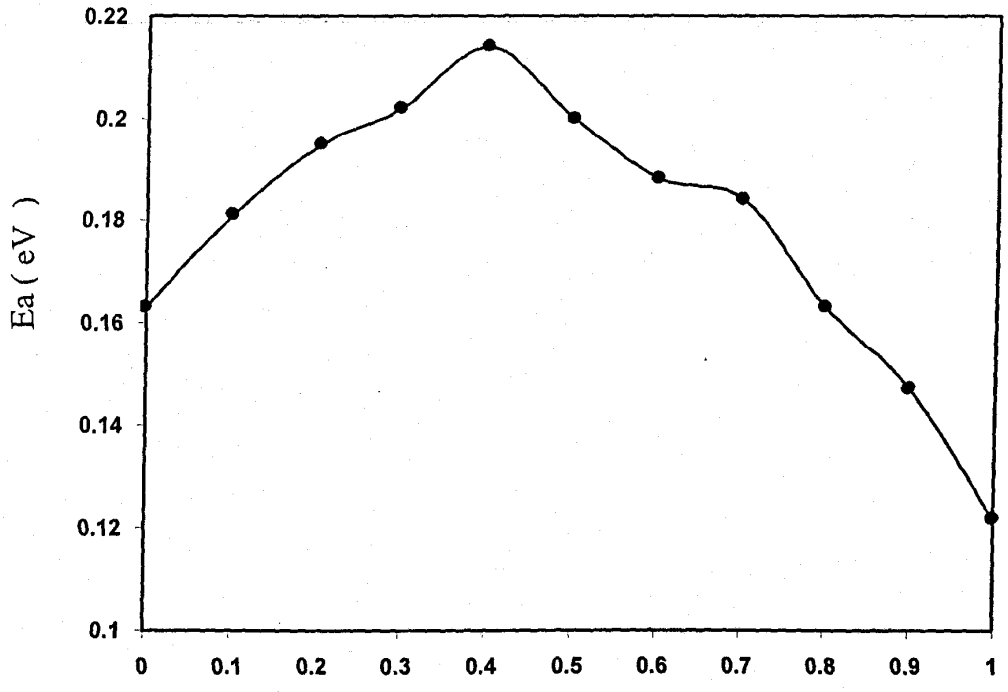
الشكل (3): علاقة الايصالية الكهربائية σ مع درجة الحرارة للنظام الفرايتي $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$



الشكل (4): علاقة الايصالية الكهربائية σ مع تركيز الأيونات Zn^{2+} في نظام الفرايتي المرن $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

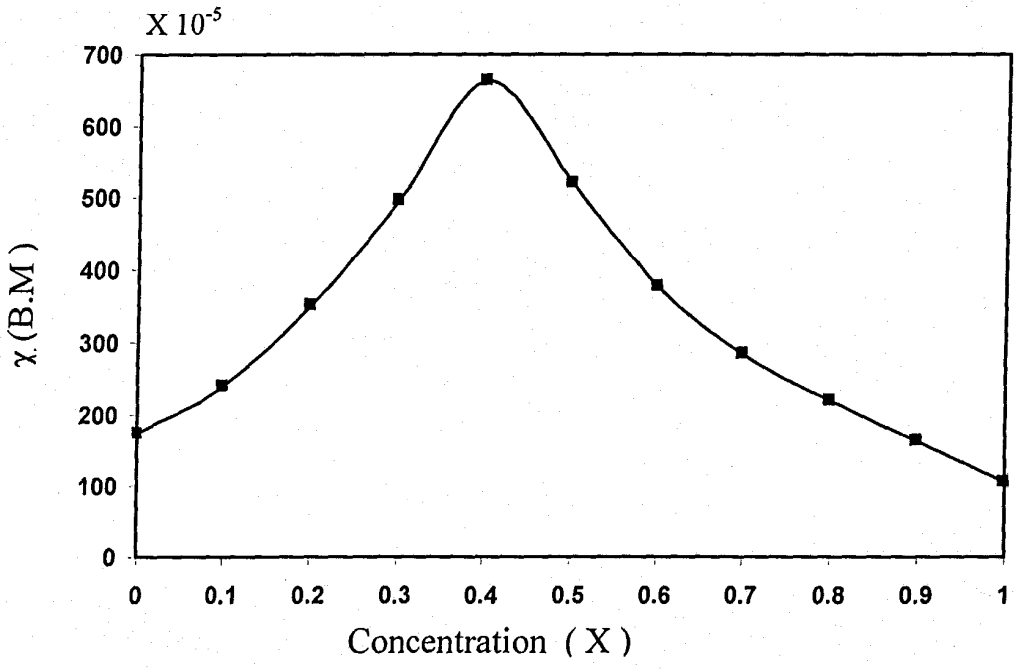


الشكل (5): علاقة القدرة الكهروحرارية α مع درجة الحرارة للنظام الفرايتي $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$



الشكل (6) : علاقة طاقة التنشيط Ea مع تركيز الأيونات المضافة x للنظام الفرايتي

$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$



الشكل (7) : علاقة التأثرية المغناطيسية χ مع تركيز الأيونات المضافة x للنظام الفرايتي $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$