



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن
الهيثم
قسم الفيزياء

تحضير الفرايت النانوي $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي ودراسة خصائصه

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد
كجزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء
من قبل

بسام ثعبان حمود الأزرق

(بكالوريوس 2014)

بإشراف

أ.د. طارق عبد الرضا الظاهر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ
الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ
شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا
يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ
يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

اقرار المشرف

اقر بأن اعداد هذه الرسالة قد جرى تحت اشرافي في قسم الفيزياء / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم - جامعة بغداد / وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء .

المشرف



التوقيع:

الاسم: د. طارق عبد الرضا

المرتبة العلمية: أستاذ

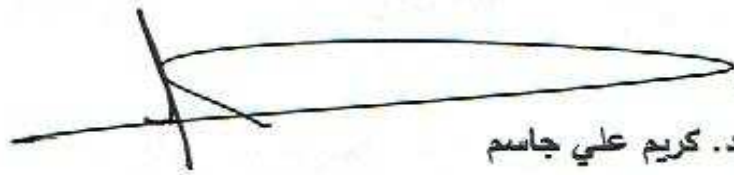
العنوان: كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد

التاريخ: 2017 / 9 / 17 م

PDF Reducer Demo

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناء على التوصيات المتوفرة، أرشح هذه الرسالة للمناقشة



التوقيع:

الاسم: د. كريم علي جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد

التاريخ: 2017 / 9 / 17 م

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهد أننا قد اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة "تحضير الفرايت النانوي $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي ودراسة خصائصه" المقدمة من قبل الطالب (بسام ثعبان حمود). وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء بتقدير (امتياز) ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

 التوقيع:

الاسم: د. عماد خضير عباس

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة النهرين/كلية العلوم

التاريخ: 2018/3/2 م

عضو اللجنة

 التوقيع:

الاسم: د. محمد عبد النبي ثجيل

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم

الصرفة ابن الهيثم

التاريخ: 2018/3/4 م

عضو اللجنة

 التوقيع:

الاسم: د. برهان رشيد نوري

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم

الصرفة

التاريخ: 2018/3/19 م

عضو اللجنة (المشرف)

 التوقيع:

الاسم: د. طارق عبد الرضا


الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

التاريخ: 2018/3/14 م

مصادقة عميد كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم/ جامعة بغداد

التوقيع:

 التوقيع:

الاسم: د. خالد فهد علي

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد

التاريخ: 2018 / / م

الاهـداء

إلى مهجتي وقره عيني ... والدي العزيز

إلى من أكرمني ربي بوجودها ووفقي بدعائها ... والدتي العزيزة

إلى من هم سندي وعوني في الحياة... اخوتي واخواتي الأعزاء

إلى سؤدد العلم والمعرفة... اساتذتي الافاضل

بسام الأزرق

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خير خلق الله محمد وعلى آل بيته الطيبين الطاهرين ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين، وبعد ...

فإني اشكر الله تعالى على فضله إذ أتاح لي انجاز هذا العمل بفضله، فله الحمد أولاً وآخراً.

أتقدم بالشكر الى أولئك الاخيار الذين مدوا لي يد العون خلال هذه المدة، وفي مقدمتهم الأستاذ الفاضل أ.د. طارق عبد الرضا (المشرف) الذي لم يدخر جهداً في مساعدتي، فله من الله عظيم الاجر، ومني كل الحب والتقدير، حفظه الله ومتعته بتمام الصحة والعافية.

كما أتقدم بجزيل الشكر ووافر الامتنان الى اساتذتي الافاضل د. تغريد مسلم و د. فاروق إبراهيم و د. مصطفى كامل و د. شذى هاشم، لما بذلوه من خبرة وعطاء مستمرين زودوني بهما طوال دراستي، فجزاهم الله خيراً.

ويطيب لي ان أتقدم بالشكر والتقدير الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة-ابن الهيثم، والى رئاسة قسم الفيزياء (أ.د. كريم علي جاسم) لرعايته واهتمامه المستمرين بأحوال الطلبة فله من الله خير الجزاء

ولا يفوتني ان أتقدم بالشكر الى زملائي الذين كانوا خير عون لي هذه المدة، فلهم مني كل الحب والتقدير

والشكر الجزيل الى عائلتي الكريمة، فإلى والدي ووالدتي كل معاني الحب والثناء، وإلى اخوتي كل التقدير والامتنان لوقوفهم الدائم بجانبني، فجزاهم الله خير الجزاء.

واختتم قلبي بالدعاء لكل من ذكرتهم، ولكل من فاتني ذكرهم بالتوفيق والسداد، والله ولي التوفيق.

بسام الأوزق

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير الفرايت النانوي ذي الصيغة الكيميائية $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ لقيم (x=0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65 and 0.75) بطريقة السول جل ذات الاحتراق التلقائي (Sol-gel auto-combustion)، وتم كلسنة المسحوق النانوي الناتج عند درجة حرارة 850°C لمدة 3 ساعات متواصلة، تم دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية باستخدام التقنيات الآتية: XRD, SEM, EDS and LCR meter. تم دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للمركب الفرايتي المحضر، حيث اظهر نموذج حيود الاشعة السينية تشكل الطور المغزلي (Spinel structure) ان جميع القمم (peaks) الظاهرة في نمط الحيود في حالة اتساع ولا توجد أي قمة خارج خلية الوحدة المكعبة للطور المغزلي، ان معدل الحجم البلوري المحسوب بطريقة ديبي-شرر يتراوح بين (27-32)nm اما الحجم البلوري المحسوب بطريقة وليامسون – هول فوجد انه يتراوح بين (33.6 – 35)nm. يقل ثابت الشبيكة من (8.41\AA^0) الى (8.28\AA^0) بزيادة تركيز أيون الكروم، ان كل من الكثافتين الظاهرية والنظرية وكذلك المساحة السطحية تزداد بزيادة تركيز أيون الكروم، اظهر فحص (SEM) شكل الحبيبات ومدى تجانسها، وتم حساب متوسط الحجم الحبيبي لها فوجد انه يبلغ (36 nm)، اما فحص (EDS) فبين مدى نقاء النموذج (A7) وخلوه من الشوائب. تم حساب كل من ثابت العزل (Dielectric constant) ومعامل الفقد العزلي (Dielectric loss factor) باعتماد تقنية (LCR meter) في مدى التردد (5KHz – 1MHz) عند درجة حرارة الغرفة فوجد انهما يتناقصان بزيادة التردد ويزدادان بزيادة تركيز أيون الكروم، تزداد التوصيلية الكهربائية المتناوبة (A.C Conductivity) بزيادة كل من التردد وتركيز أيون الكروم. تزداد التوصيلية المستمرة (D.C Conductivity) وتقل المقاومة المستمرة (D.C Resistivity) عند زيادة تركيز أيون الكروم. تم قياس حلقة الهسترة للمركب النانوي المحضر باستعمال قنطرة مغناطيسية محلية الصنع ووجد ان مساحة الحلقة تقل بزيادة تركيز أيون الكروم.

جدول المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	أقرار المشرف	
II	أقرار لجنة المناقشة	
III	الاهداء	
IV	الشكر والتقدير	
V	الخلاصة عربي	
VI	جدول المحتويات	
X	قائمة الجداول	
XI	قائمة الاشكال	
XIII	قائمة الرموز	
الفصل الأول – المقدمة والدراسات السابقة		
1	المقدمة	1.1
1	الدراسات السابقة	1.2
6	الهدف من البحث	1.3
الفصل الثاني – الجانب النظري		
7	المقدمة	2.1
7	الخصائص التركيبية	2.2
7	حيود الاشعة السينية وقانون براك	2.2.1
8	المعلمات التركيبية	2.2.2
10	الخصائص الكهربائية للفرايت	2.3
11	الاستقطاب الكهربائي	2.3.1
11	الخصائص العزلية	2.3.2
11	ثابت العزل وسعة المتسعة	2.3.2.1

12	معامل فقد العزلي	2.3.2.2
12	التوصيليتين الكهربائيتين المتناوبة والمستمرة	2.3.3
13	الخصائص المغناطيسية	2.4
13	شدة التمغنط	2.4.1
13	التأثرية المغناطيسية والنفاذية المغناطيسية	2.4.2
14	التخلف المغناطيسي	2.4.3
15	منحنى الهسترة المغناطيسية	2.4.3.1
16	تصنيف المواد المغناطيسية	2.5
16	المواد الدايا مغناطيسية	2.5.1
17	المواد البارامغناطيسية	2.5.2
17	المواد الفيرومغناطيسية	2.5.3
18	المواد ضدية الفيرومغناطيسية	2.5.4
19	المواد الفيرومغناطيسية	2.5.5
19	الفرايت المغزلي	2.6
21	الفرايت المغزلي الاعتيادي	2.6.1
21	الفرايت المعكوس	2.6.2
21	الفرايت المغزلي العشوائي	2.6.3
21	الفرايت الطري	2.6.4
22	الفرايت القوي	2.6.5
22	تقنية المحلول الغروي ذات الاحتراق التلقائي	2.7
23	محاسن تقنية السول-جل ذات الاحتراق التلقائي	2.7.1
23	مساوي تقنية السول-جل ذات الاحتراق التلقائي	2.7.2
الفصل الثالث – الجانب العملي		
24	المقدمة	3.1
24	المواد المستعملة في تحضير العينات	3.2

24	الأجهزة المستعملة	3.3
24	الميزان الالكتروني الحساس	3.3.1
25	الخلاط المغناطيسي	3.3.2
25	فرن كهربائي	3.3.3
25	تحضير الفرايت	3.4
25	حساب الكتل	3.4.1
27	حساب المولارية	3.4.2
28	طريقة التحضير	3.4.3
30	تشكيل النماذج	3.5
30	تلييد النماذج	3.6
30	قياس الكثافة الظاهرية	3.7
31	قياس الخصائص التركيبية	3.8
31	قياسات حيود الاشعة السينية	3.8.1
32	قياسات المجهر الالكتروني الماسح	3.8.2
33	طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة	3.8.3
33	قياسات الخصائص الكهربائية	3.9
34	قياس حلقة الهسترة المغناطيسية باستعمال مرسمة التذبذبات	3.10
الفصل الرابع – النتائج والمناقشة		
36	المقدمة	4.1
36	قياسات الخصائص التركيبية	4.2
36	حيود الاشعة السينية	4.2.1
38	حساب الحجم الحبيبي بطريقة ديبي-شرر	4.2.1.1
38	حساب الحجم الحبيبي بطريقة وليامسون-هول	4.2.1.2
41	حساب ثابت الشبكة	4.2.1.3
42	حساب الكثافة النظرية و الكثافة الظاهرية والمسامية	4.2.1.4

44	حساب المساحة السطحية للجسيمات النانوية	4.2.1.5
45	قياسات (SEM) وجهاز (EDS)	4.2.2
46	قياسات الخصائص الكهربائية	4.3
46	حساب ثابت العزل الكهربائي	4.3.1
48	حساب معامل الفقدان العزلي	4.3.2
49	حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة	4.3.3
51	حساب التوصيلية الكهربائية المستمرة	4.3.4
52	قياس المقاومة الكهربائية المستمرة	4.3.5
54	قياس الخصائص المغناطيسية	4.4
54	قياس حلقة الهسترة	4.4.1
الفصل الخامس – الاستنتاجات والتوصيات		
55	الاستنتاجات	5.1
55	التوصيات والمقترحات	5.2
56	المصادر	-

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
24	وصف المواد المستعملة في عملية التحضير	(3.1)
28	الكميات والنسبة المستعملة في عملية التحضير	(3.2)
39	قيم الحجوم الحبيبية والانفعال المجهري	(4.1)
43	قيم الكثافة النظرية، الكثافة الظاهرية و ثابت الشبكة والمسامية	(4.2)
44	قيم المساحة السطحية	(4.3)
47	قيم ثابت العزل الكهربائي عند الترددات (5KHz, 500KHz, 1MHz)	(4.4)
49	قيم معامل الفقدان العزلي عند الترددات (5KHz, 500KHz, 1MHz)	(4.5)
50	قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة عند الترددات (5KHz, 500KHz, 1MHz)	(4.6)
52	قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة المناظرة لتركيز أيون الكروم	(4.7)
53	قيم المقاومة الكهربائية النوعية المستمرة المناظرة لتركيز أيون الكروم	(4.8)

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
9	حساب الحجم البلوري بطريقة وليامسون هول	(2.1)
14	الملف الحلقي المستعمل لقياس العلاقة بين (B و H)	(2.2)
15	منحنى المغنطة ومنحنى الهسترة المغناطيسية	(2.3)
16	اصطفاف العزوم المغناطيسية في المواد الدايمغناطيسية	(2.4)
17	اصطفاف العزوم المغناطيسية في المواد البارامغناطيسية	(2.5)
18	اصطفاف العزوم المغناطيسية في المواد الفيرومغناطيسية	(2.6)
18	اتجاه العزوم المغناطيسية في المواد ضدودة الفيرومغناطيسية	(2.7)
20	تركيب خلية الوحدة للفرايت المغزلي والمواقع رباعية وثمانية الاسطح	(2.8)
29	مخطط توضيحي لمراحل تقنية السول-جل ذات الاحتراق التلقائي	(3.1)
30	مراحل تشكيل الهلام الجاف خلال تحضير عينات الفرايت $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ بطريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي	(3.2)
31	جهاز حيود الاشعة السينية XRD المستخدم	(3.3)
32	المجهر الالكتروني الماسح SEM المستخدم	(3.4)
33	نماذج المجموعة (A1) الخاصة بالقياسات الكهربائية	(3.5)
34	جهاز LCR meter المستخدم	(3.6)
34	مخطط الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس حلقة الهسترة	(3.7)
35	الملفات الحلقية التي استعملت لقياس حلقة الهسترة	(3.8)
37	نمط حيود الاشعة السينية لجميع عينات الفرايت $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$	(4.1)
39	تغير الحجم الحبيبي مع تركيز أيون الكروم	(4.2)
40	المخطط البياني لحساب الحجم الحبيبي بطريقة وليامسون هول	(4.3)
41	نمط حيود الاشعة السينية للقمة الأعلى شدة (311) لجميع العينات	(4.4)

41	تغير ثابت الشبكة مع تركيز أيون الكروم	(4.5)
42	تغير كل من الكثافة النظرية والكثافة الظاهرية مع نسب تركيز أيون الكروم	(4.6)
43	تغير المسامية مع تركيز أيون الكروم	(4.7)
44	تغير المساحة السطحية للجسيمات النانوية مع تركيز أيون الكروم	(4.8)
45	صورة المجهر الالكتروني الماسح للعينة $Cr_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$	(4.9)
46	صورة فحص EDS للعينة $Cr_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$	(4.10)
47	تغير ثابت العزل الكهربائي مع التردد لجميع العينات	(4.11)
47	تغير ثابت العزل الكهربائي مع تركيز أيون الكروم عند الترددات (5KHZ,) (500KHz, 1MHz)	(4.12)
48	تغير معامل الفقدان العزلي مع التردد لجميع العينات	(4.13)
48	تغير معامل الفقدان العزلي مع تركيز أيون الكروم عند الترددات (5KHZ,) (500KHz, 1MHz)	(4.14)
50	تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع التردد لجميع العينات	(4.15)
51	تغير التوصيلية المتناوبة مع تركيز أيون الكروم عند الترددات (5KHZ, 500KHZ, 1MHz)	(4.16)
52	تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة مع تركيز أيون الكروم	(4.17)
53	تغير المقاومة الكهربائية النوعية المستمرة مع تركيز أيون الكروم	(4.18)
55	شكل حلقة الهسترة المغناطيسية للعينات (A1, A2, A3, and A4)	(4.19)

قائمة الرموز

الرمز	اسم المصطلح
λ	Wavelength
θ	Bragg's angle
hkl	Miller indices
d_{hkl}	Interplanar distance
a	Lattice constant
D	Crystallite size
K	Shape factor
β_{hkl}	Full width at half maximum
ε	Microstrain
ρ_{x-ray}	X-ray density
ρ_b	Bulk density
M_{wt}	Weight Molecular
N_A	Avogadro's number
V	Unit cell volume
V_{wd}	Volume of displaced water
m_b	Bulk mass of the sample
S	Surface area
C_0	Capacitance in the air present
C_p	Capacitance in the dielectric present
ε_0	The permittivity of vacuum
A	Cross-sectional area of the sample

ε'	Dielectric constant
ε''	Dielectric loss factor
d	Thickness of the pellet
R	Ohmic resistance
X_c	Capacitive reactance
ω	The angular frequency
f	Frequency of the applied ac electric field
Q	Quality factor
Z	The total Impedance of circuit
σ	Electrical conductivity
ρ	Resistivity
M	Magnetization
H	Magnetic field
χ	Magnetic susceptibility
μ	Magnetic permeability
H_c	Coercive Magnetic field
B_r	Residual induction

الفصل الأول

المقدمة

والدراسات السابقة

1.1 المقدمة Introduction

ان تقنية النانو (Nanotechnology) واحدة من اكثر التقنيات أهمية ومحل اثاره في مجال علوم الفيزياء والمجالات الأخرى، فقد ساهمت كثيرا في احداث ثورات علمية كبيرة التي من المؤمل ان تغير مسار التقنيات والعلوم التطبيقية، فهي تعطي قدرة عالية من الضبط والتحكم في تركيب المادة على مستوى الابعاد الذرية، وإمكانية عالية في تصنيع المواد النانوية (Nanofabrication) التي بدورها تعطي صفات وخصائص فيزيائية مذهلة، ولهذا السبب تحديدا استثمرت تقنية النانو في انتاج الأنظمة والأجهزة ذات الخصائص الفريدة، من خلال التحكم بالشكل والحجم في الحيز النانوي [1,2].

ان المواد المغناطيسية عامة والفرايتات النانوية خاصة تظهر تأثيراً كبيراً في الخصائص الفيزيائية والكهربائية والمغناطيسية بسبب كبر نسبة سطح الحبيبات الى حجمها. ظهر الاهتمام بالفرايت النانوي في مجال العلوم والتكنولوجيا في السنوات الأخيرة لما تمتلكه من خصائص مغناطيسية ومدى واسع من التطبيقات [3]. إذ تستعمل الفرايتات في نوى المحولات ذات الترددات العالية، قضبان الهوائيات، ملفات الخنق [4,5]. وفي الأجهزة الالكترونية النانوية، الدوائر المتكاملة، وتصوير الرنين المغناطيسي (MRI) [6,7,8,9]. تمتلك الفرايتات الصيغة العامة (MFe_2O_4) إذ M تمثل احد العناصر الفلزية ثنائية التكافؤ مثل $(Zn^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, \dots)$ وتصنف الفرايتات وفقا لتركيبها على ثلاثة أصناف هي: الفرايت العقيق (Garnet Ferrite)، الفرايت السداسي (Hexagonal Ferrite) و الفرايت المغزلي (Spinal Ferrite) [10] وستتركز دراستنا على هذا النوع الأخير لما يمتلكه من خصائص كهربائية ومغناطيسية عالية ولما له من تطبيقات واسعة. فالفرايتات المغزلية (Spinal Ferrites) هي مواد تمتلك خصائص مغناطيسية والكترونية جيدة التي تعتمد بشكل كبير على نمط توزيع الأيونات الموجبة (Cations) بين المواقع الرباعية والثمانية الاسطح [11]. واحدة من اهم طرائق تحضير الفرايت النانوي (Nano Ferrite) هي طريقة السول - جل (Sol - gel) ذات الاحتراق التلقائي (Auto Combustion) ذلك لسهولة التحضير وقصر الوقت وعدم حاجتها الى درجات حرارة عالية [12]. إذ يتم تحضير الفرايت على شكل مسحوق ويتم بعدئذ كبسه وتليده ليتخذ الشكل المطلوب، ويعد من أسهل المواد وأرخصها ثمنا وتعتمد خواص الفرايت على عدة عوامل منها شكل الحبيبات وحجمها، طريقة التحضير، درجة حرارة التليد، نوع المواد المكونة للفرايت وكمياتها [13].

1.2 الدراسات السابقة Literature Review

لاقت دراسة الفرايت المغزلي النانوي Nano spinel ferrite اهتماما واسعا لدى الباحثين لاسيما في الآونة الأخيرة لما يتميز به من خصائص فريدة ولما له من تطبيقات واسعة، وقد تضمنت تلك

الدراسات خصائص مختلفة للفرايت المغزلي النانوي بما فيها الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية نورد منها بعض مما يأتي:

1. تم تحضير المركب $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}R_xO_4$ لقيم $(x=0.0, 0.1)$ بالطريقة السيراميكية التقليدية من قبل الباحث Sattar ومجموعته، ذلك لدراسة تأثير إضافة بعض الاتربة النادرة التي تنوب عنها الكمية R في المركب وهي (La و Gd , Dy , Sm). إذ تم كلسنة المركب الناتج عند درجة حرارة $900^{\circ}C$ لمدة 3 ساعة متواصلة، فأظهرت نتائج الدراسة ما يأتي: ان كل من ثابت الشبكة ودرجة حرارة كوري يبقيان ثابتين تقريبا عند إضافة الاتربة النادرة. تزداد النفاذية المغناطيسية النسبية %60 بالنسبة للنموذج في حالته النقية ($x=0$). يزداد تيار التمعنط قليلا عند إضافة الاتربة النادرة، فيصل الى أعظم قيمة له عند إضافة عنصر Sm بينما يهبط الى أدنى قيمة عند إضافة عنصر Dy . يزداد تيار التمعنط بشكل خطي تقريبا بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي لكل عناصر الاتربة النادرة، وأكبر ميل ($slope = M/H$) يمكن الحصول عليه يكون بإضافة عنصر Sm. [14]

2. **حضر كل من الباحثين Hu و Mi** الفرايت ذو الصيغة التركيبية $(Ni_{0.17}Cu_{0.2}Zn_{0.63})Fe_{1.915}O_4$ بالطريقة السيراميكية التقليدية، وقاما بدراسة تأثير إضافة أكسيد النحاس (CuO) على درجة حرارة تليد المركب فتبين ان درجة حرارة التليد تنخفض من $1200^{\circ}C$ الى $930^{\circ}C$ واتضح أيضا ان الخصائص المغناطيسية للمركب الملبد عند $930^{\circ}C$ افضل بكثير مما عليها في المركب الملبد عند $1200^{\circ}C$ وفسرا ذلك التباين الى الزيادة في تجانس التركيب البلوري عند درجة حرارة $930^{\circ}C$. [15]

3. **عام حضر الباحث Banrjee ومجموعته** المركب الفرايتي $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ لقيم $(x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ بطريقة الترسيب الكلي، فدرسوا الخصائص التركيبية إذ اظهر نمط حيود الاشعة السينية تشكل الطور المغزلي للفرايت لجميع العينات، ولاحظوا نقصان معدل الحجم الحبيبي (10.45-18.39)nm وكذلك ثابت الشبكة بزيادة تركيز أيون الزنك، بينما تزداد المساحة السطحية للجسيمات النانوية بزيادة تركيز أيون الزنك [16].

4. **قام كل من الباحثين Verma و Chattrjee** بتحضير المركب $Mn_{0.2}Ni_{0.8-x}Zn_xFe_2O_4$ لقيم $(x=0.4, 0.5, \text{ and } 0.6)$ بتقنية (Citrate Precursor) عند درجة حرارة لا تزيد عن $500^{\circ}C$ ، ثم قاما بدراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية بدلالة كل من درجة حرارة التليد وتركيز أيون الزنك في المركب (قيم X) . فتوصلا الى النتائج الآتية: عند درجة حرارة تليد (Ts) لا تزيد عن $1200^{\circ}C$ تقل درجة حرارة كوري وتيار تمغنط الاشباع بنقصان تركيز أيون الزنك (X)، بينما تزداد النفاذية المغناطيسية الابتدائية. تقل المقاومة النوعية بزيادة تركيز أيون

الزنك (X) بثبوت Ts، بينما تزداد بزيادة Ts عند ثبوت X. يقل ثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد عند كل درجة حرارة تليد Ts. كثافة وحجم الحبيبة (Grain) يزيدان بزيادة كل من Ts وX، اما ثابت الشبكة فيزداد بزيادة X ويتغير بزيادة Ts [17].

5. **اجرى كل من الباحثين Shaat و Dawoud** عملية تحضير الفرايت $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ لقيم (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0) بالطريقة السيراميكية التقليدية ثنائية التليد، اذ تم كلسنة المركب عند درجة حرارة $750C^\circ$ خلال 5 ساعات متواصلة ثم تم تليده بشكل نهائي عند درجة حرارة $1100C^\circ$ لـ 5 ساعات اخرى متواصلة، ثم قاما بقياس النفاذية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية في حالة التيار الثابت ودرجة الحرارة التي تتغير من 300K الى 800K للمركب. ثم اظهرت نتائج الدراسة حدوث هبوط كبير للنفاذية المغناطيسية عند درجة حرارة كوري مما يرجح وجود انتقال للمركب عند هذه النقطة. ثم قام الباحثان بعد ذلك بحساب طاقة التنشيط في منطقة الفيريمغناطيسية فتبين انها اقل من طاقة التنشيط في منطقة البارامغناطيسية [18].

6. **اجرى كل من الباحثين Ajmal و Maqsood** عملية تحضير الفرايت $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ لقيم (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، وقاموا بدراسة خصائصه التركيبية والكهربائية والمغناطيسية بعد كلسنته عند درجة حرارة $970C^\circ$ لمدة 9 ساعات متواصلة، فأظهرت نتائج الدراسة ان ثابت الشبكة يزداد من 8.37 \AA الى 8.52 \AA عند زيادة تركيز ايون Zn (X)، اما ثابت العزل الكهربائي فيقل بزيادة التردد من 80 Hz الى 1MHz عند درجة حرارة الغرفة، بينما تزداد التوصيلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة مما يدل على ان المركب يسلك سلوك شبه الموصل. يزداد كل من تيار تمغنت الاشباع والعزم المغناطيسي بزيادة تركيز الزنك، فتصلان الى القيمة العظمى عند $x=0.2$ ثم تبدأ بالانخفاض تدريجياً [19].

7. **قام الباحث Azadmanjiri** بتحضير الفرايت النانوي ذي الصيغة الجزئية $Ni_{1-x}Zn_yFe_2O_4$ بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي لقيم (0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.0) عند درجات حرارة واطئة في وسط تفاعل متعادل (PH=7) إذ تم كلسنة المسحوق النانوي الناتج من التفاعل عند درجة حرارة $950C^\circ$ إذ تم دراسة الخصائص التركيبية والكهرومغناطيسية فوجد ان كل من ثابت العزل الحقيقي والخيالي وظل زاوية الفقد تتناقص بزيادة قيم (x) أي بنقصان تركيز أيون الزنك [20].

8. **حضر كل من الباحثين Bera و Roy** الفرايت النانوي ذو الصيغة الجزئية $Ni_{0.25}Cu_{0.2}Zn_{0.55}Sm_xFe_{2-x}O_4$ لقيم (0.075, 0.05, 0.025, 0) باستعمال

- طريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي ثم قاما بدراسة تأثير إضافة الساماريوم (Sm) كبديل لأيونات الحديد في المركب فلاحظا زيادة كل من المقاومة النوعية والنفاذية المغناطيسية ونقصان في الفقد المغناطيسي عند النسبة (x=0.05) [21].
9. **حضر الباحث Murthy ومجموعته** الفرايت النانوي $NiCuFe_2O_4$ ودرس الخصائص التركيبية باستعمال تقنية (SEM,XRD) فتبين ان معدل الحجم الحبيبي يتراوح بين (35.65)nm وتوصلوا الى ان طريقة إعادة الترسيب من افضل الطرائق للحصول على حجم حبيبي نانوي [22].
10. بطريقة الترسيب الكيميائي تم تحضير المركب النانوي $Co_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ من قبل الباحث **Gangatharan** ومجموعته لقيم (x=0 and 0.3) إذ قاموا بدراسة الخصائص التركيبية والعزلية الكهربائية بعد كلسنة المسحوق النانوي الناتج عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ لمدة ساعتين، فأظهرت نتائج الدراسة ان ثابت الشبكة يقل بزيادة تركيز أيون النيكل في المركب (اي بزيادة قيم x). اما ثابت العزل الكهربائي فيزداد بزيادة تركيز أيون النيكل (x) [23].
11. **درس الباحث Gobal ومجموعته** تأثير استبدال أيون الغاليوم بدل أيون الحديد في الفرايت ذو الصيغة الجزئية $Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}Fe_{2-x}Ga_xO_4$ المحضر بطريقة احتراق اليورثا لقيم (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 1)، ثم درسوا خصائصه التركيبية والكهربائية والمغناطيسية، إذ تبين لهم انه عند زيادة تركيز ايون الغاليوم ان ثابت الشبكة يتغير قليلا اما الكثافة النظرية فتزداد بينما تنخفض قيمة التوصيلية الكهربائية [24].
12. **اجرى كل من الباحث Santosh ومجموعته** دراسة في تأثير اضافة أيون الكروم Cr^{+3} على الخصائص التركيبية والمغناطيسية للفرايت النانوي $Cu_{0.7}Zn_{0.3}Cr_xFe_{2-x}O_4$ المحضّر بطريقة الترسيب الكيميائي لقيم (x=0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4)، إذ يتراوح الحجم الحبيبي للمركب الناتج بين (28 – 36) nm. إذ وجدوا ان كل من ثابت الشبكة (a) و تيار التمغنط (M) يتناقصان بزيادة تركيز أيون الكروم (قيم x) [25].
13. **قام كل من الباحث Ramkrshna ومجموعته** بدراسة الخصائص المغناطيسية للفرايت النانوي $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ لقيم (x=0, 0.2, 0.6, 0.8 and 0.9) المحضر باستعمال طريقة (Citrate Gel) والتي تم فحصها باعتماد تقنيتي XRD و VSM بعد ان تم تلييد العينات باستخدام جهاز المايكرووف عند درجة حرارة $1000^{\circ}C$ لنصف ساعة، وبعد النظر الى نتائج الفحوصات وجدوا ان تيار تمغنط الاشباع وقيم العزم المغناطيسي يزدادان بزيادة تركيز أيون الزنك Zn^{+2} (اي بزيادة قيم x)، واتضح ان تيار تمغنط الاشباع يصل الى اقصى قيمة له عند x=0.6 ثم يبدأ بالتناقص تدريجيا باستمرار الزيادة في قيم (x) [26].

14. أجرى الباحثان **Khalid و Mohammed** عملية تحضير الفرايت النانوي $Ni_{0.7}$ لقيم $x=0, 0.05, 0.2$ بطريقتي الاحتراق التلقائي، على شكل مسحوق يتراوح حجمه الحبيبي (28-32) nm والذي تم كلسته عند $600^{\circ}C$ خلال 4 ساعات متواصلة، ثم قاما بأجراء الفحوصات الكهربائية له، فوجدا ان كل من (ϵ' ، ϵ'' ، $\tan \delta$ و σ_{ac}) تصل الى قيمها العظمى عند تطعيم 10% من الزنك Zn [27].

15. درس الباحث **Ramkrshna وجماعته** تأثير إضافة أيون الكروم للفرايت ذي الصيغة الجزيئية $Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.2}Cr_xFe_{2-x}O_4$ لقيم ($x=0, 0.2, 0.6, 0.8$ and 0.9) المحضر بطريقة السول _ جل ذات الاحتراق التلقائي إذ أظهرت نتائج فحوصات (XRD) ان المركب ذو تركيب مغزلي وان ثابت الشبكة ينخفض من 8.331 \AA الى 8.253 \AA بزيادة تركيز أيون الكروم وان الكثافة تنخفض من 4.95 g/cm^3 الى 4.71 g/cm^3 بينما تزداد المسامية من 9.35% الى 14.76% بزيادة تركيز أيون الكروم، يقل تيار التمغنط بزيادة تركيز أيون الكروم بينما تزداد المقاومة النوعية للتيار المستمر (D.C) من $3062 \times 10^6 \Omega.m$ الى $4.21 \times 10^6 \Omega.m$ وكذلك يقل ثابت العزل بزيادة أيون الكروم [28].

16. قام العالم **Zhange وجموعته** بتحضير (9) عينات من المركب $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بطريقة السول _ جل وذلك بمعاملته حرارية عند درجات حرارية مختلفة ($T=350, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000$ and $1100^{\circ}C$) وبعد اجراء فحص حيود الاشعة السينية XRD تبين تشكل الطور المغزلي لجميع عينات المركب الفرايتي المحضر، ووجد ان معدل الحجم الحبيبي يتراوح بين (9-96)nm اذ يزداد معدل الحجم الحبيبي بزيادة درجة حرارة التلدين، بينما يقل ثابت الشبكة بزيادة درجة حرارة التلدين، اما نتائج الفحوصات المغناطيسية التي أجريت على عينات المركب المحضر فقد أظهرت الصفة البارامغناطيسية لجميع العينات، وبينت أيضا ان تيار تمغنط الاشباع يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين للمركب $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ [29].

17. قام الباحث **Rathira وجموعته** بدراسة تأثير التيتانيوم Ti^{+4} في الخصائص التركيبية والكهربائية للفرايت النانوي $Ti_x(Ni_{0.35}Cu_{0.05}Zn_{0.6}Fe_{1.98}O_{4+\delta})_{1-x}$ المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة لقيم ($x=0.003, 0.0765$ and 0.15)، فتم حساب الحجم البلوري فتبين انه يتراوح بين (35.18 – 44.68 nm) بعد كلسته عند درجة حرارة $750^{\circ}C$ لـ 6 ساعات متواصلة، فوجدوا ان ثابت العزل الكهربائي يزداد بزيادة تركيز أيونات التيتانيوم Ti^{+4} اي بزيادة قيم X [30].

18. قام الباحث **Suryanarayana** ومجموعته بدراسة الخصائص المغناطيسية للفرايت النانوي $Ni_{0.8}Cu_xZn_{0.8-x}Fe_2O_4$ لقيم ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, \text{ and } 0.7$) ذي التركيب المغزلي Fcc بطريقة الترسيب الكيميائي، ثم اظهرت نتائج الفحوصات ان ثابت الشبكة يقل بزيادة تركيز النحاس (x) إذ $a=8.388\text{\AA}$ عند $x=0$ ، و $a=8.3612\text{\AA}$ عند $x=0.7$ ، وكذلك توصلوا الى ان طريقة الترسيب الكيميائي من افضل طرائق تحضير المواد النانوية المغناطيسية [31].

19. أجرى الباحث **Lakshmi** ومجموعته عملية تحضير الفرايت النانوي ($Cr_xZnFe_{2-x}O_4$) لقيم ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ and } 0.5$) بطريقة السول جل والذي يتراوح حجمه الحبيبي بين (43-63)nm ثم قاموا بدراسة خصائصه التركيبية والمغناطيسية بعد كل سنته عند درجة حرارة 900°C لثلاث ساعات متواصلة، اذ لاحظوا ان كل من حجم الشبكة وثابت الشبكة يتناقصان بزيادة كمية الكروم (x). وان كمية الكروم تؤثر بشكل فاعل في تيار التمغنط، إذ وجدوا ان أعظم قيمة لتيار التمغنط عند ($x=0$) ثم تنخفض بشكل كبير عند ($x=0.1$) ثم تبدأ بالصعود تدريجيا عند القيم المتتالية لـ x [32].

20. أجرى الباحث **Zakria** ومجموعته عملية تحضير الفرايت $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة لقيم ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ and } 1$). ثم قاموا بدراسة الخصائص التركيبية والكهربائية لهذا المركب، فتبين ان ثابت الشبكة يقل بزيادة تركيز أيون الكروم (X) اما التوصيلية الكهربائية المتناوبة تقل بزيادة درجة الحرارة مما يدل على ان المركب شبه موصل، ثم قاموا بحساب طاقة التنشيط للتوصيل الكهربائي فتبين انها تقل بزيادة تركيز أيون الكروم، اما ثابت العزل الكهربائي فيزداد بزيادة درجة الحرارة ويقل بزيادة التردد [33].

1.3 الهدف من البحث Aim of Research

يهدف البحث الى:

تحضير المركب الفرايتي ذي الصيغة الكيميائية $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ لقيم ($x=0.0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65 \text{ and } 0.75$) بطريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي (Sol-gel auto-combustion) والتأكد من ظهور الطور المغزلي لجميع النماذج المحضرة. ودراسة التركيب البلوري ومعرفة تأثير استبدال أيون الزنك بأيون الكروم في كل من الحجم الحبيبي، ثابت الشبكة، الكثافة الظاهرية، الكثافة النظرية، المسامية، المساحة السطحية للعينات المحضرة. دراسة بعض الخصائص الكهربائية لجميع النماذج المحضرة ومعرفة تأثير نسب الاستبدال في شكل حلقة الهسترة للنماذج المحضرة.

الفصل الثاني

الجانب النظري

2.1 المقدمة Introduction

يقدم هذا الفصل دراسة نظرية للخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للمواد عامة وللفرايت المغزلي خاصة، فعلى صعيد الخصائص التركيبية فان هذا الفصل يعرض نظرية الحيود للأشعة السينية المعتمدة لتعيين التركيب البلوري للفرايت وحساب المعلمات التركيبية اعتمادا على نمط حيود الأشعة السينية (XRD Pattern) التي تشتمل على (ثابت الشبكة، الحجم البلوري، الكثافة النظرية والمساحة السطحية). اما فيما يتعلق بالخصائص الكهربائية، فان هذا الفصل يقدم عرضا في نظرية الاستقطاب الكهربائي ودراسة في الخصائص العزلية للفرايت وطرائق حساب كل من (ثابت العزل ومعامل الفقدان العزلي) وكذلك دراسة التوصيل الكهربائي وطرائق حساب كل من التوصيلية الكهربائية المتناوبة والتوصيلية الكهربائية المستمرة. كما انه يقدم شرحا عن الخصائص المغناطيسية ابتداءً بالمشأ الذري للمغناطيسية وانتهاءً بالتصنيف المغناطيسي للمواد ودراسة التخلفية المغناطيسية لها (ظاهرة الهسترة المغناطيسية).

2.2 الخصائص التركيبية Structural Properties

ان لدراسة الخصائص التركيبية أهمية كبيرة للمواد قيد الدراسة، اذ ان جميع الخصائص الأخرى لاسيما الكهربائية والمغناطيسية قائمة على طبيعة التركيب الداخلي للمواد سواء كانت بلورية ام عشوائية، وهناك طرائق عدة لتعيين التركيب الداخلي للمادة واهمها استعمال حيود الأشعة السينية.

2.2.1 حيود الأشعة السينية وقانون براك X - Ray Diffraction and Bragg's Law

الأشعة السينية هي مدى من الأطوال الموجية ضمن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية يتراوح طولها بين $(10 - 0.1) \text{ \AA}$ وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما. ولكون طولها الموجي قصيرا جدا يفضل استعمالها في تجارب الحيود البلوري. اذ يعتمد الحيود على كل من الطول الموجي والتركيب البلوري والذي يشترط ان يكون ثابت الشبكة (Lattice constant) أكبر او يساوي الطول الموجي للأشعة الساقطة وبغير هذا الشرط لا يحصل الحيود. فعند تسليط حزمة من الأشعة السينية على النموذج المراد معرفة تركيبه ستظهر قمم (Peaks) ناجمة عن الانعكاسات المتتالية لسطوح براك (وهي سطوح بلورية متوازية يحصل عندها تداخلا بناءً لحزمة الأشعة السينية المنعكسة) وتعطى المسافة بين تلك المستويات بالعلاقة الآتية:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots (2.1)$$

إذ n عدد صحيح (1,2,3,...) يمثل مرتبة الحيود، وتمثل λ الطول الموجي للأشعة الساقطة، d المسافة بين المستويات البلورية المتتالية، θ زاوية براك [34].

لا يحدث انعكاس براك الآ عندما يكون الطول الموجي في المعادلة (2.1) أصغر أو مساو لضعف المسافة البينية بين مستويين متتاليين في البلورة [35]:

2.2.2 المعلمات التركيبية

1. ثابت الشبكة (a) Lattice constant

يعطى ثابت الشبكة للخلية المكعبة بالعلاقة الآتية [36]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots \dots \dots (2.2)$$

إذ d_{hkl} فسحة السطوح لمعاملات ميلر (h , k , l). وبالتعويض في المعادلة (2.1) نحصل على:

$$a = \left(\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots \dots (2.3)$$

2. الحجم البلوري (D) Crystallite size

هنالك طريقتان لحساب الحجم البلوري طريقة ديبيي - شيرر (Deby - Scherrer) وطريقة وليامسون - هول.

يعطى الحجم البلوري بطريقة ديبيي شيرر بالعلاقة الآتية [37]:

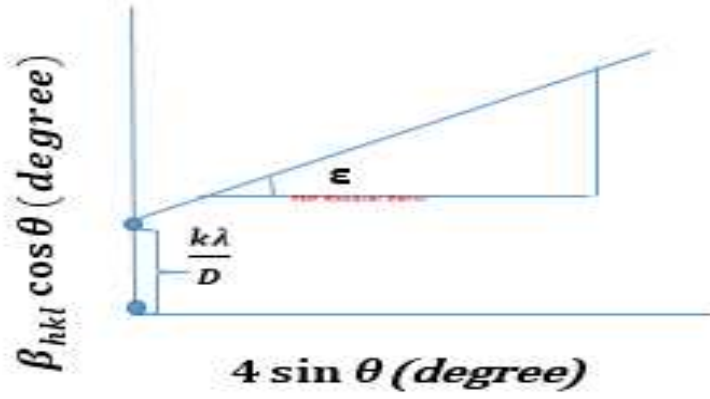
$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \dots \dots (2.4)$$

إذ D معدل الحجم البلوري (nm)، λ الطول الموجي للأشعة السينية المستعمل (nm)، β_{hkl} أقصى عرض عند منتصف الشدة (rad)، K ثابت قيمته (0.89) θ زاوية براك.

اما طريقة وليامسون هول (Williamson - Hall) فتختلف عن الطريقة السابقة بأنها تأخذ بنظر الاعتبار الانفعال الداخلي (micro strain) للحبيبات، وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \dots \dots (2.5)$$

إذ ε تمثل الانفعال الداخلي للبلورات. اما الحجم البلوري فيتم حسابه من التمثيل البياني بين $(4 \sin \theta)$ على محور (X) و $(\beta_{hkl} \cos \theta)$ على محور (y)، من إيجاد قيمة القطع على محور (y) والتي تساوي $\left(\frac{k\lambda}{D}\right)$ يتم حساب الحجم البلوري. اما الانفعال المجهرى فيمثل ميل المستقيم [38].



الشكل (2.1) حساب الحجم البلوري بطريقة وليامسون - هول

3. الكثافة النظرية (ρ_{x-ray}) Theoretical Density

تُحسب الكثافة النظرية للنماذج المحضرة باستعمال حيود الأشعة السينية (XRD) وذلك وفقاً للعلاقة الآتية [39]:

$$\rho_{x-ray} = \frac{ZM_{wt}}{N_A V} \dots \dots (2.6)$$

إذ ρ_{x-ray} الكثافة النظرية (g/cm^3). Z عدد الذرات في خلية الوحدة وتساوي (8) للفرايت المغزلي، M_{wt} الوزن الجزيئي للمركب، V حجم خلية الوحدة، وللمكعب يساوي (a^3)، N_A عدد أفكادرو ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

4. الكثافة الظاهرية ρ_b Bulk Density

يتم حساب الكثافة الظاهرية وفق مبدأ أرخميدس الذي ينص على أنه "إذا غمر جسم جزئياً أو كلياً في مائع فإنه يدفع رأسياً إلى الأعلى بقوة تساوي وزن المائع الذي يزيحه الجسم" وعليه فإن حجم الجسم المغمور كلياً في السائل يساوي حجم السائل المزاح، وعند وضع الجسم في أنبوب أسطواني مدرج يحتوي على سائل ماء، فإن ارتفاع السائل في الأسطوانة يمثل حجم السائل المزاح وبالتالي يمثل حجم الجسم المغمور كلياً، كما في العلاقة الآتية:

$$V_{wd} = V_b = V_2 - V_1 \dots \dots (2.7)$$

إذ V_{wd} حجم السائل المزاح، V_b حجم الجسم المغمور كلياً. إن حساب الحجم بالاعتماد على مبدأ أرخميدس يكون أكثر دقة من قياس أبعاد الجسم باستعمال أجهزة قياس الطول مثل المسطرة أو الفيرنية، لاسيما للأجسام التي تمتلك أشكالاً غير منتظمة. نجد كثافة الجسم باعتماد العلاقة الآتية [40]:

$$\rho_b = \frac{m_b}{V_2 - V_1} \dots \dots (2.8)$$

اذ m_b تمثل كتلة النموذج المقاسة بوحدة (g).

اما المسامية للنموذج فيتم حسابها بالاعتماد على الكثافتين النظرية والظاهرة وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{x-ray}} \right) * 100\% \dots \dots (2.9)$$

5. المساحة السطحية للجسيمات النانوية Surface Area of Nanoparticles

ان العلاقة بين حجم الحبيبات والمساحة السطحية علاقة عكسية، وان التأثير المتبادل بين الحبيبات والمحيط يتوقف على المساحة السطحية للحبيبات، ويمكن حساب المساحة السطحية باستخدام العلاقة الآتية [42]:

$$S = \frac{6000}{D_{hkl}\rho_{x-ray}} \dots \dots (2.10)$$

إذ S هي المساحة السطحية (m^2/g). D_{hkl} الحجم البلوري بوحدة (m). ρ_{x-ray} هي الكثافة النظرية (g/m^3).

2.3 الخصائص الكهربائية للفرايت Electrical properties of ferrite

تتخذ المواد الفريتية مكانا ما بين اشباه الموصلات (Semiconductors) والعوازل (Insulators) فالفرايت المغزلي (Spinal ferrite) يمتلك مقاومة كهربائية نوعية عالية (Resistivity) والتيارات دوامة (Eddy currents) ومعامل فقد (Dielectric loss) واطنين. وتعد هذه الميزة من الميزات الرئيسية للفرايت إضافة لخصائصه المغناطيسية. ان حاملات الشحنة (Charge carriers) في الفرايت تكون متمركزة في الذرات المغناطيسية. إذ كل أيون موجب (Cation) في الفرايت يكون محاطا بمجموعة من أيونات الاوكسجين السالبة. وتكون كل مجموعة من الأيونات (السالبة والموجبة) معزولة عن بعضها البعض. وتكون التوصيلية الكهربائية (Conductivity) قائمة على آلية التنطط (Hopping) للإلكترونات بين Fe^{+3} و M^{+2} في المواقع ثمانية الاسطح (octahedral sites) او (B – sites)، اذ يسلك Fe^{+3} كما لو انه شبه موصل نوع (P type) بينما يسلك M^{+2} كما لو انه شبه موصل نوع (N – type) وان انتقال الالكترونات او الفجوات من مواقع الى أخرى يتحدد بمقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع الكترون من موقع أيون الى اخر. ان حركة الالكترونات او الفجوات قد يؤثر على الأيونات المجاورة مما يتسبب بإزاحتها واستقطابها، إذ تكون الحاملات (الالكترونات او الفجوات) واقعة في مراكز الاستقطاب [43,44].

2.3.1 الاستقطاب الكهربائي Electrical polarization

المواد العازلة هي المواد التي لا تمتلك شحنات حرة وعند تسليط مجال كهربائي خارجي عليها فان جسيمات هذه المواد (ذرات، أيونات، إلكترونات) ستتأثر مما يدفعها للإزاحة عن مواضع اتزانها، اذ تزاح الجسيمات الموجبة الشحنة باتجاه المجال الكهربائي بينما تزاح الالكترونات بالاتجاه المعاكس ومن ثمّ تفصل بين الشحنات الموجبة والسالبة إزاحة صغيرة مما يؤدي الى تولد عزم ثنائي قطب كهربائي (dipole momentum) الذي يمثل حاصل ضرب احدى الشحنتين في المسافة التي تفصل بينهما. تصنف جزيئات العازل الى جزيئات قطبية (polar molecules) وجزيئات غير قطبية (non polar molecules). ففي الجزيئات غير القطبية ينطبق مركز ثقل كل من الشحنات الموجبة والسالبة عند غياب المجال الكهربائي، اما في الجزيئات القطبية فان مراكز ثقل الشحنات الموجبة والسالبة لا تنطبق حتى في غياب المجال الكهربائي. وعند تسليط مجال كهربائي على الجزيئات غير القطبية يظهر دايبول محتث (Induced dipole). اما عند تسليط مجال كهربائي على الجزيئات القطبية فأنها تتأثر بعزم ازدواج يعمل على تدوير الدايبول باتجاه شدة المجال الكهربائي وتدعى هذه الجزيئة القطبية بالدايبول الدائم (Permanent dipole) [45,46].

2.3.2 الخصائص العزلية Dielectric properties

من المميزات الأساسية للمواد الفرايتمية هي خصائص العزل الكهربائي، واهمها ثابت العزل (Dielectric constant)، عامل الفقد (Dielectric loss)، سعة المتسعة (Capacity) وظل الفقد (Tangent loss) وغيرها من السمات البارزة.

2.3.2.1 ثابت العزل وسعة المتسعة Dielectric constant and Capacity

تمتاز المتسعة بقدرتها على خزن الطاقة الكهربائية على شكل مجال كهربائي، فعند وضع مادة عازلة بين لوحين متسعة (بدلاً من الهواء) ذات سمك معين (d) فان سعة المتسعة تزداد وذلك نتيجة لتأثر شحنات العازل المقيدة بالمجال الكهربائي المسلط مما يؤدي الى استقطابها، ونتيجة لهذا الاستقطاب يتولد مجال كهربائي داخل العازل يكون باتجاه معاكس لاتجاه المجال الكهربائي الخارجي، وعندها تكون نسبة سعة المتسعة بوجود العازل الى سعة المتسعة بوجود الهواء تسمى ثابت العزل الكهربائي ويعطى بالعلاقات الآتية:

$$\epsilon_r' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \dots \dots (2.11)$$

اذ C سعة المتسعة بوجود العازل، A المساحة السطحية للوح الواحد، d سمك العازل (المسافة بين لوحي المتسعة)، ϵ_0 السماحية في الفراغ ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{N.m}^2/\text{C}^2$)، ϵ_r' ثابت العازل (السماحية النسبية).

2.3.2.2 معامل الفقد العزلي Dielectric Loss Factor

عند تطبيق مجال كهربائي على مادة عازلة لها فجوة طاقة معينة (Band gap) فان الطاقة الكهربائية ستتبدد وتتحول الى طاقة حرارية وهذا ما يعرف بخسارة العازل، وعند تسليط جهد متناوب على متسعة يكون الوسط العازل فيها هواءً فان تياراً متناوباً سيسري فيها تبعاً لقانون اوم (Ohm – law) وعليه تعطى الخسارة في العازل بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \tan \delta \dots \dots (2.12)$$

اذ ϵ_r' ثابت العازل، $\tan \delta$ ظل زاوية الفقد.

يكون الفرق في الطور بين الفولتية والتيار (90°) في حالة وجود الهواء بين لوحي المتسعة، اما في حالة وجود مادة عازلة فان فرق الطور يكون اقل بقليل من (90°) أي بزاوية (δ) ناجمة عن القدرة الكهربائية الضائعة في العازل.

أي ان الدائرة يمر فيها تياران أحدهما عبر المقاومة ويكون بطور الفولتية نفسها، والآخر عبر الرادة السعوية ويسمى بالتيار السعوي ويكون بفرق طور مقداره (δ) مع الفولتية، وعليه يمتلك ثابت العزل قيمة معقدة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \dots \dots (2.13)$$

اذ ϵ_r' مركبة ثابت العزل الخاص بالمتسعة ويمثل العزل الحقيقي، بينما تمثل ϵ_r'' ثابت العزل الخيالي الذي يعبر عن مقدار التسرب في التيار او الفقدان في التيار.

2.3.3 التوصيليتين الكهربائيتين المتناوبة والمستمرة

A.C and D.C electrical Conductivities

عند وضع مادة عازلة تحت تأثير مجال كهربائي متناوب فانه سوف ينشأ مجال كهربائي في العازل نتيجة لحدوث الاستقطاب في جزيئاته، وبسبب وجود الاستقطاب الأيوني فان ايونات العازل المستقطبة ستؤدي الى نشوء توصيلية كهربائية متناوبة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sigma_{A.C} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' \dots \dots (2.14)$$

اذ f تردد المجال الكهربائي المطبق (Hz)، ϵ_0 السماحية الكهربائية في الفراغ، ϵ_r'' عامل الفقدان العزلي.

اما التوصيلية الكهربائية المستمرة فهي تنشأ نتيجة لحدوث الاستقطاب الالكتروني وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sigma_{D.C} = \frac{d}{RA} \dots \dots (2.15)$$

اذ d سمك العازل (m)، R مقاومة العازل (Ω) و A مساحة المقطع العرضي للعينة (m^2).
اما المقاومة الكهربائية النوعية (Resistivity) فهي تمثل سمة خاصة في المادة أي انها قيمة ثابتة لكل مادة عند درجة حرارة الغرفة، ويمكن حسابها من العلاقة الآتية:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \dots \dots (2.16)$$

اذ σ تمثل التوصيلية الكهربائية $(\Omega.m)^{-1}$. [47,48]

2.4 الخصائص المغناطيسية Magnetic Properties

وتتضمن دراسة شدة التغمط، التأثيرية المغناطيسية والنفاذية المغناطيسية، والتخلفية المغناطيسية.

2.4.1 شدة التغمط (M) Magnetization

عند وضع مادة ما داخل مجال مغناطيسي منتظم شدته H وكثافة فيضيه B فإن العزوم المغناطيسية للمادة ستترتب باتجاهات معينة مما يضيف اليها سمة مغناطيسية تسمى شدة التغمط وتعرف على انها مجموعة العزوم المغناطيسية الى وحدة الحجم $M=m/V$ إذ M هي شدة التغمط وتقاس بوحدات (A/m). و m مجموع عزوم ثنائي القطب المغناطيسي، و V الحجم. وتعطى شدة تغمط المادة بدلالة كل B, H بالعلاقة الآتية [49]:

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H \dots \dots (2.17)$$

2.4.2 التأثيرية المغناطيسية والنفاذية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility and Magnetic Permeability

تعرف التأثيرية المغناطيسية على انها قدرة المادة على التغمط عند وضعها في مجال مغناطيسي منتظم، وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\chi = \frac{M}{H} \dots \dots (2.18)$$

إذ M شدة التمغنط ، و H شدة المجال المغناطيسي المسلط.

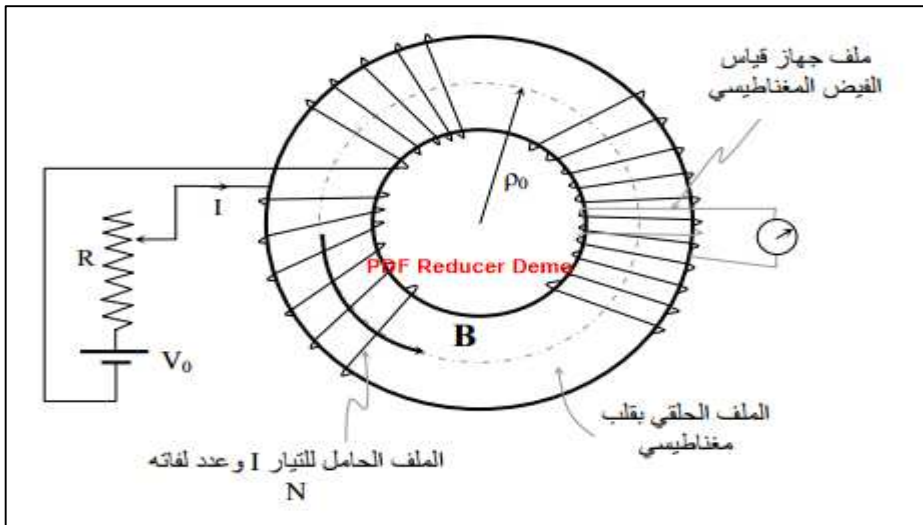
اما النفاذية μ Permeability فتعرف على انها النسبة بين كثافة الفيض المغناطيسي الى شدة المجال المغناطيسي المسلط وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\mu = \frac{B}{H} = \mu_0 \left(1 + \frac{M}{H} \right) \dots \dots (2.19)$$

إذ μ هي النفاذية للوسط المادي وتقاس بوحدات (H/m). اما μ_0 فتمثل نفاذية الهواء وهي قيمة ثابتة تساوي $4\pi * 10^{-7} H/m$ [50]

2.4.3 التخلفية المغناطيسية Magnetic Hysteresis

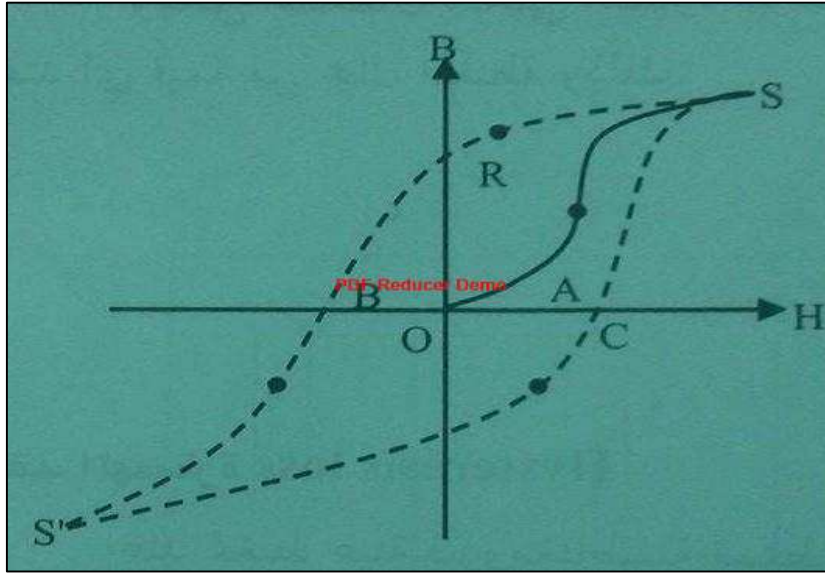
تتلخص ظاهرة التخلف المغناطيسي بدراسة منحنى العلاقة بين كثافة الفيض المغناطيسي وشدة المجال المغناطيسي المسلط على المادة. ان المواد غير المغناطيسية لا تمتلك عزوما مغناطيسية ضمن تركيبها ولذلك فإنها لا تتمغنط إذا ما وضعت داخل مجال مغناطيسي شدته (H) أي ان (M=0)، ووفقا للمعادلة (2.19) فإن $\mu = \mu_0$ وعليه تغدو العلاقة بين B و H علاقة خطية. اما في المواد المغناطيسية فإن العلاقة بين B و H علاقة غير خطية وذلك لامتلاك هذه المواد عزوما مغناطيسية والتي ستحاول الاصطفاف باتجاهات معينة في حالة وجود مجال مغناطيسي خارجي ، ويمكن دراسة منحنى B-H باستعمال الملف الحلقي Toroidal ذا قلب مغناطيسي، ويستعمل ملف آخر لقياس كثافة الفيض المغناطيسي المحتث داخل القلب نتيجة مرور تيار كهربائي في الملف الأصلي كما موضح في الشكل (2.2) [51].



الشكل (2.2) الملف الحلقي المستخدم لقياس العلاقة بين B و H [51]

2.4.3.1 منحني الهسترة المغناطيسية Hysteresis Curve

المنحني الذي يتم الحصول عليه من رسم الحث المغناطيسي B بالضد من المجال الممغنط H يكون على شكل حلقة ويسمى بمنحني الهسترة، ويعرض الشكل (2.4) مثل هذا المنحني، لو كان القلب المغناطيسي بداية غير ممغنط واتبعت الزيادة البطيئة للمجال المسلط B منحني الخط الغامق (OAS) يسمى بمنحني التمغنط. أي ان B تكتسب قيمة اشباع وبذلك نعرّف حث الاشباع بالقيمة القصوى الى B لقيمة H كبيرة. وعند خفض شدة المجال الممغنط H تدريجياً فسوف لا نحصل على المنحني نفسه ولكن نحصل على الخط المتقطع. ان قيمة B التي تعود الى $H=0$ ليست صفراً ولكن تمتلك قيمة موجبة قرب قيمة الاشباع العائدة للنقطة R وان قيمة B عند هذه النقطة تسمى بالحث المتخلف (Residual Induction). ان بقاء التمغنط في مجال صفري يعرف بالمغنة المتخلفة (Remanence). وبتسليط مجال عكسي تهبط قيمة B وتصبح صفراً. ان قيمة المجال العكسي اللازمة لتقليص الحث المغناطيسي الى الصفر تسمى شدة المجال القسري (Coercive magnetic field). وإذا زيد مقدار المجال العكسي أكثر فسوف ينشأ حث عكسي والذي يصل في النهاية قيمة الاشباع (النقطة S' في الشكل (2.3)). وإذا ازيل المجال العكسي تدريجياً وسلط مجال موجب فسوف يتبع الحث الجزء المتبقي من المنحني المتقطع عبر $S'CS$. ويكون الخط المتقطع حلقة هي منحني الهسترة [52].



الشكل (2.3) منحني المغنة وحلقة الهسترة المغناطيسية [52]

وتمثل المساحة المحددة داخل هذه الحلقة كمية الشغل المبذول لاصطفاف العزوم المغناطيسية وتدعى بالطاقة المهدورة في مغنة وإعادة مغنة المادة فإن هذه المساحة تدعى فقدان التخلفية (hysteresis loss). تتغير تفاصيل هذا المنحني من مادة الى أخرى ويمثل الثنائي H_c و B_R معياراً لخاصية المادة المغناطيسية، ويطلق على المنحني (الخط الغامق) بمنحني المغنة البدائية [51].

2.5 تصنيف المواد المغناطيسية Magnetic Materials Classification

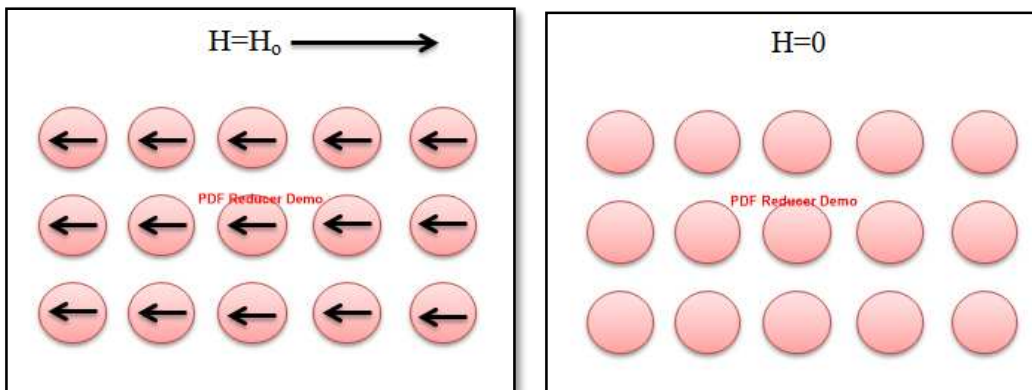
تصنف المواد المغناطيسية تبعاً لترتيب العزوم المغناطيسية فيها سواء بوجود المجال المغناطيسي الخارجي ام بعدمه الى مواد دايا مغناطيسية (Diamagnetic materials)، بارامغناطيسية (Baramagnetic)، فيرومغناطيسية (Ferromagnetic)، ضديدة الفيرومغناطيسية (Antiferromagnetic) والفييري مغناطيسية (Ferrimagnetic) والتي سيأتي شرحهن لاحقاً. ان المنشأ المغناطيسي للذرة ناجم عن حركة الشحنات السالبة فيها (الالكترونات) وذلك بطريقتين:

الطريقة الأولى: يعد الالكترون مغناطيسياً فهو اشبه بكرة صغيرة مشحونة تدور حول محورها وبسبب هذا الدوران ينتج عزما مغناطيسيا يسمى العزم المغناطيسي البرمي Spin Magnetic Momentum

الطريقة الثانية: نشوء ثنائي قطب مغناطيسي ناجم عن دوران الالكترون حول النواة، ويكون اتجاهه باتجاه عمودي على مستوى الدوران، يسمى العزم المغناطيسي الزاوي Angular magnetic momentum، ويسمى كل من قطبيه بالقطب الشمالي والقطب الجنوبي، ولا يمكن ان يتواجد بقطب واحد دون الآخر [53].

2.5.1 المواد الدايا مغناطيسية Diamagnetic Materials

هي المواد التي تكون الكترونها المدارية متزنة الى حد ما فعند وضعها في مجال مغناطيسي H تتولد قطبية مغناطيسية داخل الذرات نتيجة اصطفاف عزومها المغناطيسية باتجاه ما والذي يكون بعكس اتجاه المجال الخارجي المؤثر، ومن ثم فإن مثل هذه المواد تنتج تأثيراً مغناطيسياً سالبا (X=-1) يسمى بالدايا مغناطيسية وتكون في هذه الحالة المادة ضعيفة النفاذية المغناطيسية كما انها ضعيفة التأثير بدرجة الحرارة. ومن أهم العناصر التي توصف على أنها دايا مغناطيسية هي النحاس والزنك والفضة [54].

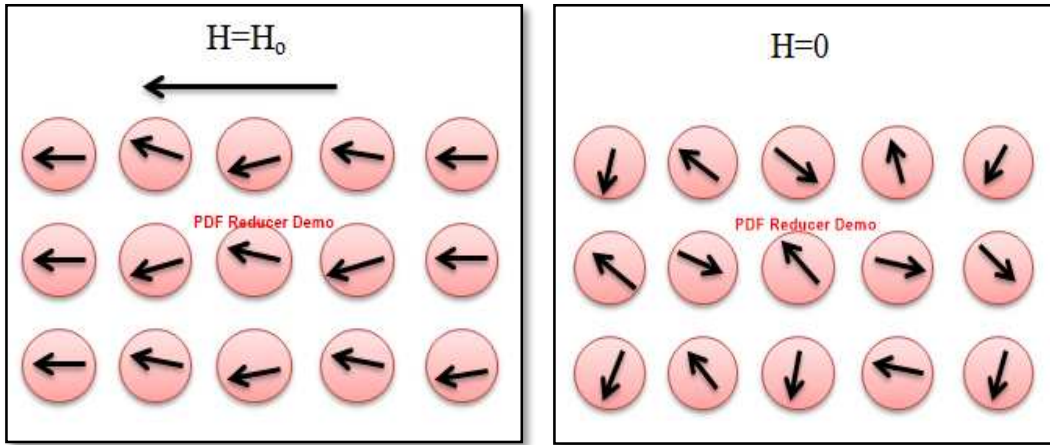


الشكل (2.4): اصطفاف العزوم المغناطيسية باتجاه موازى ومعاكس لاتجاه المجال الممغنط في المواد الدايا

مغناطيسية [55].

2.5.2 المواد البارامغناطيسية Paramagnetic Materials

تظهر الخاصية البارامغناطيسية في الذرات أو الجزيئات التي تمتلك عدداً فردياً من الإلكترونات التي تعمل على إعطاء عزم مغناطيسي دائم للذرة أو الجزيئة، تمتلك هذه المواد تأثيرية موجبة ضئيلة تساوي (10^1) ويختفي أثر البارامغناطيسية عند إزالة المجال الممغنط. وعند زيادة درجة الحرارة فإن تأثيرية هذه المواد تنخفض نتيجة لتشتت اتجاهات العزوم المغناطيسية. ومن امثلة هذه المواد الالمنيوم، البلاطين، الكالسيوم [56].

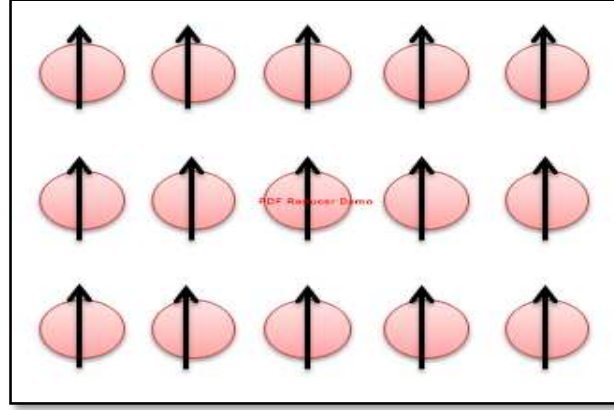


الشكل (2.5): اصطفاف العزوم المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية باتجاه المجال المغناطيسي

الخارجي [55].

2.5.3 المواد الفيرومغناطيسية Ferromagnetism

ان المواد الدايمغناطيسية والبارامغناطيسية تكون ذات تأثيرية ضعيفة جدا اذا ما قورنت بالمواد الفيرومغناطيسية، كون الأخيرة تمتلك تأثيرية ونفاذية عاليتين جدا تقارب (10^4) وذلك بسبب عزومها المغناطيسية التي تصطف مع بعضها البعض باتجاه (في مناطق صغيرة تسمى مناطق النفوذ المغناطيسي وتكون ابعادها بحدود 10^{-5} cm) موازي لاتجاه المجال الممغنط، وتبقى هذه المواد ذات صفة مغناطيسية كبيرة حتى بعد زوال المجال الخارجي الممغنط، وتتأثر المواد الفيرومغناطيسية بدرجة الحرارة، وتتحول الى مواد بارامغناطيسية عند درجة حرارة معينة تسمى درجة حرارة كوري (Curie Temperature) نتيجة لزيادة العشوائية في ترتيب العزوم المغناطيسية. ومن امثلة هذه المواد الحديد، الكوبلت والنيكل [57].

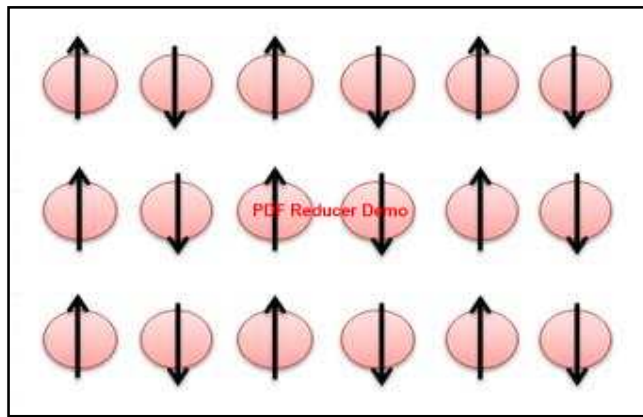


الشكل (2.6) حالة اصطاف العزوم المغناطيسية بنفس الاتجاه بعد زوال المجال المغناطيسي الخارجى

فى المواد الفيرومغناطيسية [55].

2.5.4 المواد ضدية الفيرومغناطيسية Antiferromagnetic Materials

تتوزع الذرات فى بعض التراكيب فى شبكتين فرعتين متساويتين بحيث تكون محصلة العزوم المغناطيسية البرمية فى احدى الشبكتين باتجاه معاكس لمحصلة العزوم فى الشبكة الأخرى مما يجعل صافي العزوم الكلية للشبيكة الأساسية صفرا، تسمى هذه المواد بالضددة الفيرومغناطيسية، وتمتلك تأثيرية مغناطيسية تقارب (10^2) والتي تزداد استجابتها للمجال المغناطيسي الخارجى بزيادة درجة الحرارة، وعند درجة حرارة تدعى درجة حرارة نيل Neel Temperature تتحول الى مواد بارامغناطيسية. ومن الأمثلة على هذا النوع من المواد الكروم والمنغنيز. [58]



الشكل (2.7) اتجاه العزوم المغناطيسية فى المواد الضددة الفيرومغناطيسية والتي لها عزم مغناطيسى

كلى يساوى صفرا [55].

2.5.5 المواد الفيرو مغناطيسية Ferrimagnetic Materials

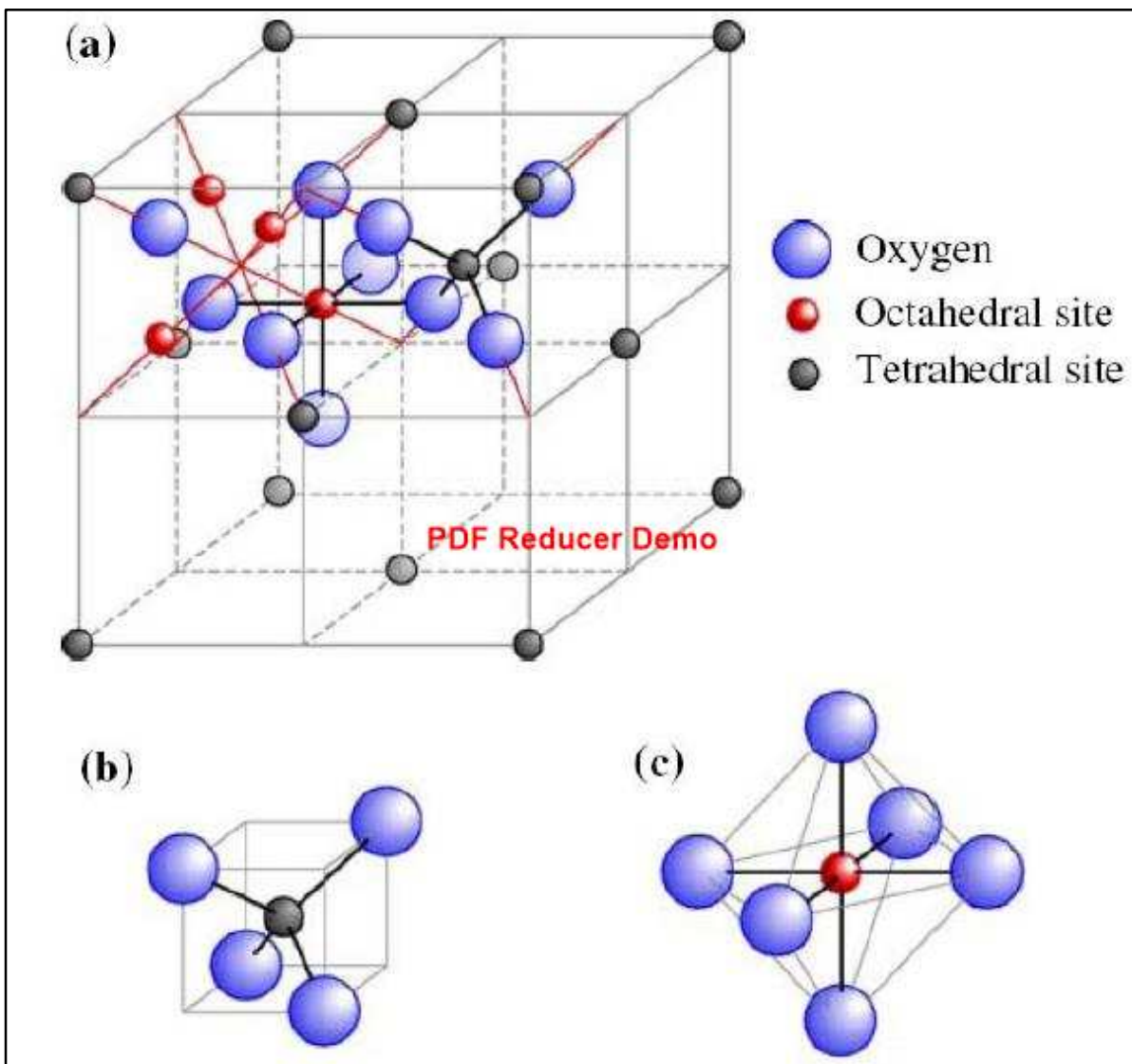
هي خاصية تتميز بها بعض المواد السيراميكية وتكون العزوم المغناطيسية فيها تصطف بصفتين متعاكسين في الاتجاه غير متساويين في المقدار فتكون المحصلة النهائية للعزوم المغناطيسية لا تساوي صفر. وتعد المواد الفيرومغناطيسية حالة خاصة من المواد ضديدة الفيرومغناطيسية، تمتلك هذه المواد نفاذية مغناطيسية (μ_r) وتأثرية مغناطيسية (χ) عاليتين لكنها اقل من المواد الفيرومغناطيسية التي تكون جميع عزومها المغناطيسية في اتجاه واحد اذ ان تأثريتها المغناطيسية تقارب (10^3)، فضلا عن ذلك تمتلك هذه المواد مقاومة نوعية عالية جدا. توصف هذه المواد بالصيغة الكيميائية [MQX] إذ X يمثل جزيئة غير مغناطيسية مثل الاكسجين او الكبريت او السيلينيوم، بينما يمثل الحرف Q جزيئة ثلاثية التكافؤ مثل المنغنيز، الحديد، الالمنيوم، الكالسيوم. ويمثل الحرف M أي فلز ثنائي التكافؤ مثل النحاس، الحديد، الكوبلت ... الخ او مزيج من فلزين معا. تسمى المواد الفيرومغناطيسية ذات التوصيلية الكهربائية الواطنة بالفرايت، وتتملك الفرايتات عامة مقاومة كهربائية عالية، ونفاذية مغناطيسية وحث اشباع عاليين [59-61].

وتصنف الفرايتات وفقا لتركيبها على ثلاثة أصناف: الفرايت العقيق Garnet ferrite ويمتلك الصيغة التركيبية $M_3Fe_5O_{12}$ ، إذ M هي أيون احد عناصر الاتربة النادرة مثل (Y, La, Gd) اذ تحتوي خلية الوحدة المكعبة على 8 صيغ تركيبية بمواقع 96 أيون الاكسجين مع أيونات موجبة بينية، ومن الأمثلة على ذلك الكرانيت ذو الصيغة $Y_3Fe_5O_{12}$ [62]. الفرايت السداسي Hexagonal Ferrite ويمتلك الفرايت السداسي الصيغة التركيبية $MFe_{12}O_{19}$ إذ تمثل M أيون معدني ثنائي التكافؤ مثل (Ba, Sr, Pb) ويستعمل عادة في المغناط الدائمة [63]. اما الصنف الثالث فيمثل الفرايت المغزلي Spinel ferrite الذي سيرد شرحه في البند (2.6).

2.6 الفرايت المغزلي Spinal ferrite

يأخذ الفرايت الصيغة الجزيئية MFe_2O_4 إذ يشير M الى فلز ثنائي التكافؤ مثل (Mg, Zn, Mn, Fe, Cu, Co) بنصف قطر يتراوح بين $(1 - 0.6)$ Å تقريبا ذلك لضمان استقرار التركيب البلوري، ويشير Fe^{+3} الى أيون الحديد الثلاثي التكافؤ، ويمكن ان نستبدل جزئيا او كليا بفلز آخر ثلاثي التكافؤ مثل Cr ، Al. ان خلية الوحدة للفرايت المغزلي كما موضحة في الشكل (2.8-a) تمتلك تناظرا مع 8 صيغ تركيبية مع أيونات الاكسجين السالبة مما يشكل مكعبا متمركز الأوجه Fcc بين أيونات الاكسجين السالبة تتوزع الايونات الموجبة بمجموعتين من المواقع، المجموعة (A) من المواقع تكون محاطة بـ 4 أيونات مجاورة من

الأكسجين مشكلة ترتيب رباعي الاسطح مع مراكزها ولذلك تدعى مواقع المجموعة (A) بالمواقع رباعية الاسطح (tetrahedral sites) بينما تكون مواقع المجموعة (B) محاطة بـ 6 أيونات مجاورة من الأكسجين مشكلة ترتيب ثماني الاسطح مع مراكزها لذلك تسمى بالمواقع ثمانية الاسطح (octahedral sites)، ولكون خلية الوحدة تحتوي 32 أيون أكسجين، فعليه سيكون هنالك 64 من رباعي الاسطح (A-sites) و 32 من ثماني الاسطح (B-sites)، تشغل أيونات الحديد Fe^{+3} 8 من (A-sites) بينما أيونات M^{+2} تشغل 16 من (B-sites). ان للفراغات المغزلية مدى واسع من الاستخدامات وذلك لما تتمتع به من خصائص مغناطيسية جيدة [64].



الشكل (2.8): (a) تركيب خلية الوحدة للفرايت المغزلي، (b) مواقع رباعية الاسطح (A - sites)،

(c) مواقع ثمانية الاسطح (B - sites) [65].

وهناك ثلاثة أنواع من الفرايت المغزلي:

2.6.1 الفرايت المغزلي الاعتيادي Normal spinal ferrite

يسمى الفرايت المغزلي الاعتيادي إذا كانت جميع أيونات M^{+2} تشغل مواقع المجموعة (A – sites) ويوصف هذا النوع بالصيغة التركيبية MFe_2O_4 ومن الأمثلة على ذلك فرايت الزنك (Zn ferrite) الذي يكتب بالشكل $Zn^{+2}Fe^{+2}Fe^{+3}O_4^{-2}$ [66].

2.6.2 الفرايت المعكوس Inversed spinal ferrite

يسمى هذا النوع بالفرايت المغزلي المعكوس إذا كانت جميع أيونات M^{+2} في مواقع المجموعة (B – sites) بينما أيونات الحديد Fe^{+3} تكون موزعة بالتساوي بين المجموعتين (A – sites) و (B – sites) وتتخذ الصيغة التركيبية $Fe^{+3}M^{+2}Fe^{+3}O_4^{-2}$ ومن الأمثلة على هذا النوع فرايت النيكل $NiFe_2O_4$ وفرايت الكوبلت $CoFe_2O_4$ [67].

2.6.3 الفرايت المغزلي العشوائي Mixed spinal ferrite

في هذا النوع من الفرايت المغزلي تشغل أيونات M^{+2} و Fe^{+3} مواقع كل من (A – sites) و (B – sites) بنسب مختلفة وتمثل بالصيغة التركيبية $M^{+2}_{1-\delta}Fe^{+3}_{\delta}[M_{\delta}^{+2}Fe^{+2}_{2-\delta}]O_4^{-2}$ إذ يمثل δ درجة التعاكس بين نسب الأيونات الموجبة M^{+2} و Fe^{+3} ومن الأمثلة على هذا النوع فرايت المنغنيز ذو الصيغة $[Mn^{+2}_{0.8}Fe^{+3}_{0.2}]_{tet}[Mn^{+2}_{0.2}Fe^{+3}_{1.8}]_{oct}O_4^{-2}$ [68].

وتصنف الفرايتات وفقا لقدرتها على التمتعظ على مجموعتين فرايت قوي (Hard ferrite) وفرايت طري (Soft ferrite)

2.6.4 الفرايت الطري Soft ferrite

هو ذلك النوع من الفرايت الذي يتمتعظ بسهولة ويفقد مغناطيسيته بسهولة أيضا، يمتلك مجالا مغناطيسيا قسريا ذا شدة واطئة ودرجة تمعظ عالية، وتكون حلقة الهستيرة لهذا النوع من الفرايت ضيقة وطويلة نسبيا ويكون فقدان الطاقة فيها واطئ، ومن أمثله فرايت النيكل $NiFe_2O_4$ وتستعمل الفرايتات الطرية في نوى المحولات، المحاثات وأجهزة المايكرويف. وتتميز أيضا بامتلاكها مقاومة عالية (high resistivity) والتيارات دوامة صغيرة (low eddy current) كما انها تمتلك نفاذية مغناطيسية عالية (high permeability) [69,70].

2.6.5 الفريت القوي Hard ferrite

تتميز الفريتات القوية بانها تتمغنط بصعوبة وتفقد مغناطيسيتها بصعوبة أيضا، تستعمل كمغانط دائمة لكونها تمتلك مجالا مغناطيسيا قسريا ذا شدة عالية وتكون حلقة الهستيرة لها واسعة جدا، ومن امثله فريت الباريوم $BaFe_{12}O_{19}$ وفريت الكوبلت $CoFe_2O_4$ وتكون ذات لون رمادي مائل للسواد ويدخل في العديد من التطبيقات كاستعماله في مجال الكهرباء، صناعة السيارات ومكبرات الصوت ... الخ [71,72].

2.7 تقنية المحلول الغروي ذات الاحتراق التلقائي

Sol – Gel Auto Combustion Technology

واحدة من اهم طرائق تحضير الفريت هي طريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي التي تدعى بأكثر من تسمية منها:

- درجة الحرارة المنخفضة للاحتراق الذاتي Low Temperature Self Combustion
- التحلل الحراري للهلام Gel – Thermal Decomposition
- الانتشار الذاتي Self – Propagation
- الاحتراق الذاتي Self – Combustion

إذ تتصف هذه التقنية بالأسلوب الطارد للحرارة (Exothermic) والاستدامة الذاتية حراريا التي تنتج من تفاعلات الاكسدة للأيونات الموجودة في الهلام (Gel) التي يشترط حصولها توفر محلول مائي يحتوي على الاملاح المعدنية كمؤكسد والاحماض العضوية كمختزل، وتمثل تفاعلات الاكسدة (Oxidation) والاختزال (Reduction) السبيل الرئيس لانتقال الالكترونات وأيونات الاكسجين في هذه التقنية. وان كل من عمليتي الاختزال والاكسدة متلازمتان إذ لا تحصل عملية التأكسد مالم ترافقها عملية الاختزال والعكس صحيح أيضا، وان استعمال املاح مثل املاح النترات التي تتميز بقابلية ذوبان عالية في الماء تعد مصدرا للأكسدة بينما تستعمل الحوامض العضوية كمصدر للإلكترونات ومن ثم مصدرا لعملية الاختزال، فتكون الطاقة اللازمة للتفاعل بين المكونات الاكاسيد يتم توفيرها بواسطة التفاعل التلقائي نفسه ولا تحتاج الى مصدر طاقة خارجي. وعند الوصول الى حالة الاحتراق تتولد كمية كبيرة من الغازات تتطاير نحو الأعلى فتمنع بذلك تكثف الدقائق وتؤدي الى تشكيل مساحيق نانوية. ان لاختيار الوقود العضوي في هذه التقنية دورا كبيرا في التأثير في أيونات المعادن من حيث الاختلاف في الاحجام الأيونية التي تساعد في الحفاظ على تجانس التركيب وتشكيل الطور وعدم

ترسب المكونات، واختزال ذرات الاكسجين من أيونات النتترات وتحديد نوع الغاز المتحرر وكذلك كمية الطاقة المتحررة. غالبا ما يستعمل حامض الستريك (Citric Acid) كوقود عضوي في تقنية السول – جل ذات الاحتراق التلقائي ذلك لقلّة كلفته ولفاعليته في انتاج مساحيق سيراميكية ذات حجم حبيبي صغير. فضلا عن استعمال محلول الامونيا (NH_4OH) لغرض ضبط الدالة الحامضية عند القيمة ($\text{PH}=7$) وذلك بإضافتها على شكل قطرات لمنع ترسب المكونات والسيطرة على عملية التجفيف (Drying) [73,74].

2.7.1 محاسن تقنية السول – جل ذات الاحتراق التلقائي

Advantages of Sol – Gel Technology

ان لتقنية السول – جل ذات الاحتراق التلقائي مزايا أهمها [75,76]:

1. تعد تقنية غير مكلفة
2. لا تحتاج الى درجات حرارية عالية
3. التحضير فيها لا يستغرق وقتا طويلا
4. انتاج مساحيق نانوية أحادية الطور
5. سهولة السيطرة على جو التفاعل

2.7.2 مساوئ تقنية السول – جل ذات الاحتراق التلقائي

Disadvantages of Sol – Gel Technology

من مساوئ هذه التقنية ما يأتي [76,77]:

1. ان عملية التلدين للمسحوق الناتج تخلف الكثير من الشوائب كبقايا كاربونية.
2. تشتت التنبؤ بمسار التفاعل مسبقا لضبط المنتج ذو الخصائص المطلوبة.
3. قد تكون مصحوبة ببعض المخاطر لاسيما عند حدوث تفاعل عنيف ذا لهب شديد.

الفصل الثالث

الجانب العملي

3.1 المقدمة

يتضمن هذا الفصل ذكر الخطوات العملية التي تم من خلالها تحضير نماذج الفرايت $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ ، المواد المستعملة في تحضير العينات، كيفية حساب الاوزان، طريقة التحضير، الكلسنة والكبس، التليد، الفحوصات التركيبية، الكهربائية والمنغناطيسية وكذلك الاجهزة والمعدات المستعملة في الجزء العملي من هذا البحث.

3.2 المواد المستعملة في تحضير العينات

ان المواد المستعملة في تحضير المركب الفرايتي بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي مدرجة في الجدول (3.1) مع وصفا كاملاً لها.

الجدول (3.1) بعض المعلومات عن للمواد المستعملة في عملية التحضير

المادة	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية	درجة النقاوة	البلد المصنع
نترات الحديد المائية	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	403.845	99%	Germany Riedel
نترات الزنك المائية	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.409	98.5%	Spain scharlau
نترات النحاس المائية	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.5466	99%	Germany Riedel
نترات الكروم المائية	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.411	99%	Germany Riedel
حامض الستريك	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210	99%	Switzerland Fluka
سائل الامونيا	$NH_3 \cdot H_2O$	34.03	98%	India loba chemie

3.3 الأجهزة المستعملة

استخدم في هذا البحث العديد من الأجهزة المتوفرة في مختبرات الفيزياء في كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم، وهي:

3.3.1 الميزان الالكتروني الحساس Sensitive electronic balance

وهو من الأجهزة اللازمة لتحديد وزن الكميات المطلوبة، ويمتاز هذا النوع بقدرته على تحديد الاوزان بدقة عالية (10^{-4} g).

3.3.2 الخلاط المغناطيسي Magnetic stirrer

واحد من الأجهزة اللازمة لتحضير المركبات الفرايتية بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي، تحتوي على قضبان مغناطيسية مغمورة في المحاليل السائلة فتدور بسرعة كبيرة حول نفسها فتعمل بذلك على خلط المحاليل. يزود هذا الجهاز بأطباق حرارية لتسخين السائل، ويعد هذا النوع من الخلاطات أفضل بكثير من الخلاطات الميكانيكية ذلك لأنها اقل ازعاجا وأكثر كفاءة ولا تحتاج قطعاً إضافية متحركة ما عدا ذلك المغمور في قعر السائل الذي يتميز بصغر حجمه وإمكانية استعماله مرارا بعد تنظيفه جيدا في كل مرة بعد استعماله.

3.3.3 فرن كهربائي Electric Furnace

تستعمل الأفران لغرض تسخين وتجفيف وكلسنة العينات وتليدها، ويكون مزودا بمنظم حراري للسيطرة والتحكم على درجة الحرارة، وقد استعمل في هذا البحث نوعان من الأفران أحدهما محلي الصنع والآخر بريطاني الصنع (Carbolite).

3.4 تحضير الفرايت $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$

يشترط تحضير المركب الفرايتي ذي الصيغة الكيميائية $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي اتباع الخطوات الآتية:

3.4.1 حساب الكتل Mass Calculation

يتم حساب الكتل الابتدائية الداخلة في التفاعل لمول واحد بدلالة الأوزان الذرية للعناصر بالطريقة الآتية:

$$n = \frac{m(g)}{M(\frac{g}{mol})} \dots \dots (3.1)$$

إذ n عدد المولات، m الكتلة بوحدة الغرام، M الكتلة المولية.

فيتم حساب الكتل لنترات المعادن المستعملة عند مول واحد بالشكل الآتي:

$$1. \text{ نترات الحديد المائية } Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$$

$$55.845 + 3(14 + 3 * 16) + 9(2 * 1 + 16) = 403.845 \text{ g}$$

$$2. \text{ نترات النحاس المائية } Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$$

$$63.546 + 2(14 + 3 * 16) + 3(2 * 1 + 16) = 241.546 \text{ g}$$

3. نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$

$$65.409 + 2(14 + 3 \cdot 16) + 6(2 \cdot 1 + 16) = 297.409 \text{ g}$$

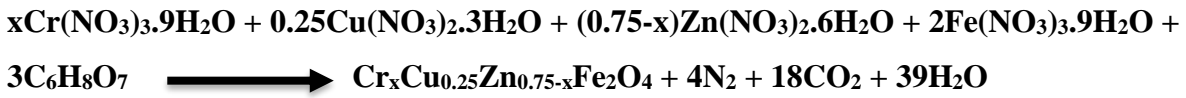
4. نترات الكروم المائية $Cr(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$

$$51.9961 + 3(14 + 3 \cdot 16) + 9(2 \cdot 1 + 16) = 400.011 \text{ g}$$

5. حامض الستريك $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$

$$(6 \cdot 12) + (8 \cdot 1) + (7 \cdot 16) + (2 \cdot 1 + 16) = 210 \text{ g}$$

ووفقا للمعادلة الكيميائية ادناه يتم حساب نسب المركب $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ لكل قيمة من قيم (X) وذلك باستخدام طريقة النسب الوزنية المولية بالاعتماد على عدد المولات لكل عنصر في المعادلة الكيميائية.



ولأجل حساب النسب الوزنية لنترات المعادن الداخلة في التفاعل نتبع الخطوات الآتية:

1. النسبة الوزنية لنترات الكروم المائية $Cr(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي } xCr(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للنترات}} = \text{الكمية المراد استعمالها}$$

2. النسبة الوزنية لنترات النحاس المائية $Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 0.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للنترات}} = \text{الكمية المراد استعمالها}$$

3. النسبة الوزنية لنترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي } (0.75 - x)(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للنترات}} = \text{الكمية المراد استعمالها}$$

4. النسبة الوزنية لنترات الحديد المائية $Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 2Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للنترات}} = \text{الكمية المراد استعمالها}$$

لوضع 40 غرام من النترات لتحضير كمية معينة من المركب وفقا للعلاقات أعلاه نتبع الخطوات الآتية:

1. كمية $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$

$$\frac{0 * 400.011 * 40}{1091.13325} = 0 \text{ g}$$

2. كمية $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

$$\frac{0.25 * 241.546 * 40}{1091.13325} = 2.2137 \text{ g}$$

3. كمية $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

$$\frac{0.75 * 297.409 * 40}{1091.13325} = 8.1768198 \text{ g}$$

4. كمية $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$

$$\frac{2 * 403.845 * 40}{1091.13325} = 29.6092 \text{ g}$$

فيكون الوزن الكلي للنترات الداخلة في التفاعل (40 g) وبنفس الطريقة تحسب الاوزان عند قيم (x) الأخرى.

3.4.2 حساب المولارية Molar Calculation

تعرف المولارية على انها عدد مولات المذاب التي يحتويها لتر واحد من المذيب وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$M = \frac{n}{v} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \dots \dots (3.2)$$

إذ n عدد مولات المذاب، v حجم.

وبتعويض المعادلة (1.3) في المعادلة (2.3) نحصل على

$$M = \frac{m}{M_{wt} * v} \dots \dots (3.3)$$

إذ m كتلة المذاب (g)، M_{wt} الوزن الجزيئي للمذاب، وهي المعادلة التي من خلالها تم حساب الوزن المطلوب اضافته من حامض الستريك لتحقيق نسبة مولارية (0.5) لجميع النماذج المحضرة، والجدول (2.3) يوضح الكميات والنسب المولارية المستعملة في عملية التحضير.

الجدول (3.2) الكميات والنسب المستعملة في عملية تحضير النماذج

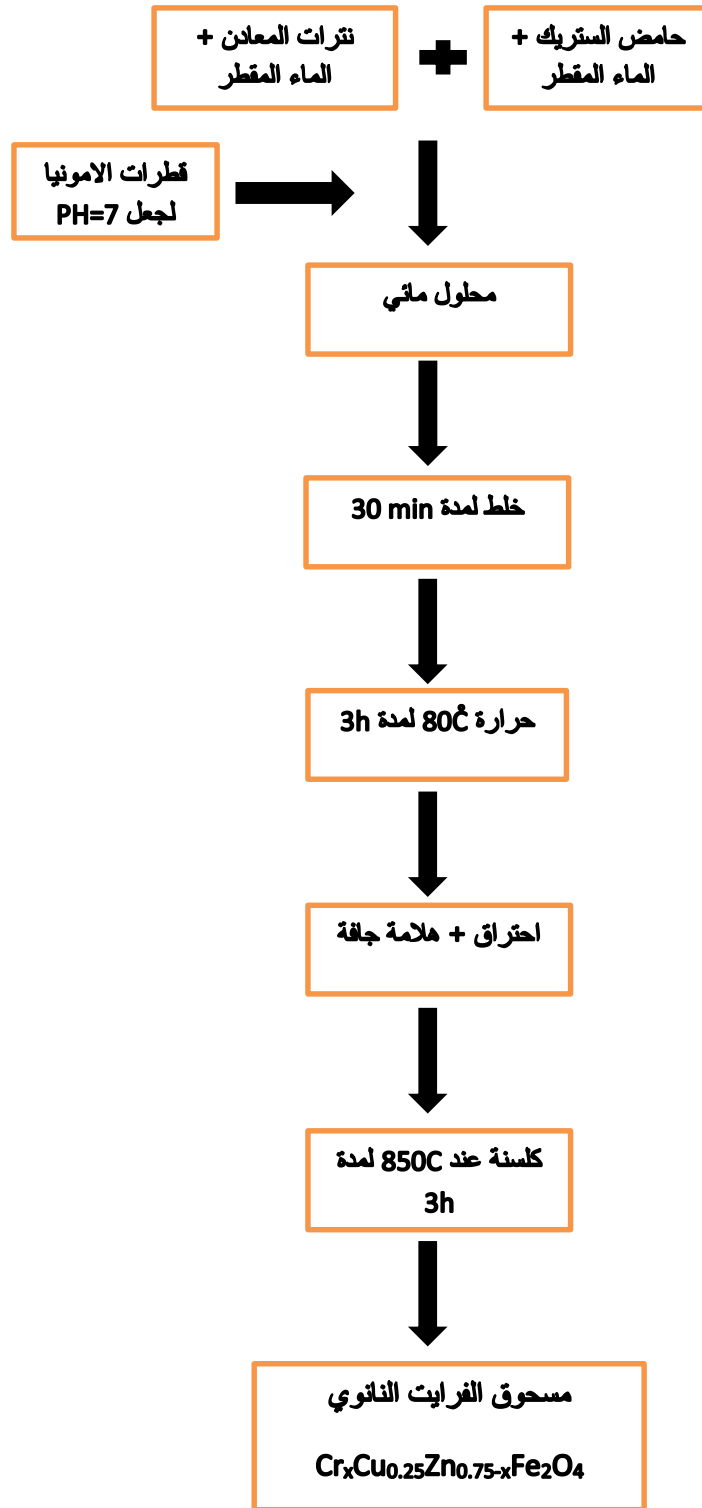
samples	X	Mass of Cr nitrate (g)	Mass of Zn nitrate (g)	Mass of Fe Nitrate (g)	Mass of Cu nitrate (g)	Total mass nitrate (g)	Volume of distilled water (mL)	Mass of citric acid (g)	Molar ratio
A1	0.0	0	8.177	29.61	2.21	40	100	10.5	1:0.5
A2	0.25	3.58	5.33	28.93	2.163	40	100	10.5	1:0.5
A3	0.35	4.97	4.22	28.66	2.143	40	100	10.5	1:0.5
A4	0.45	6.33	3.138	28.41	2.124	40	100	10.5	1:0.5
A5	0.55	7.669	2.073	28.153	2.105	40	100	10.5	1:0.5
A6	0.65	8.983	1.03	27.904	2.09	40	100	10.5	1:0.5
A7	0.75	10.274	0	27.659	2.068	40	100	10.5	1:0.5

3.4.3 طريقة التحضير Preparation Method

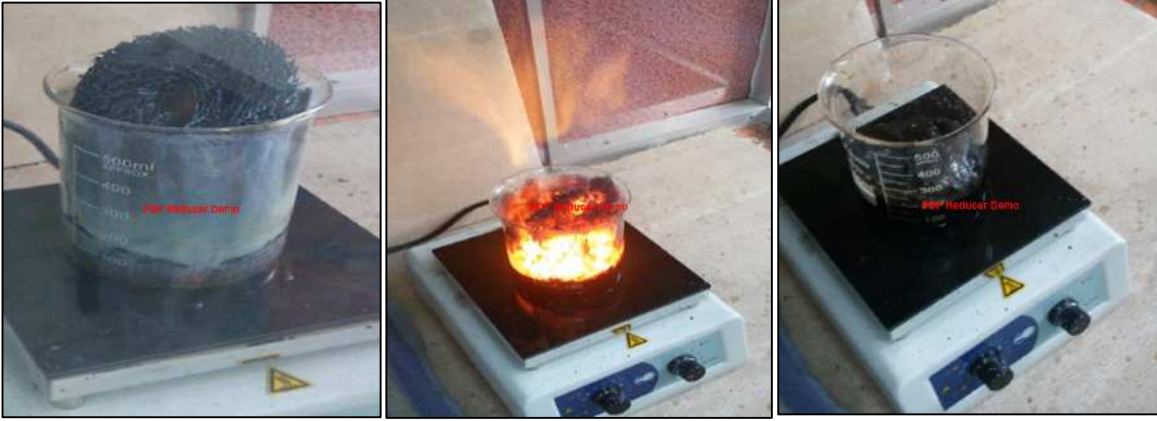
يتم التحضير باتتباع الخطوات الآتية:

1. يتم اذابة نترات المعادن وحامض الستريك في الماء المقطر كل على حده حسب النسب المولارية لكل نموذج.
2. يتم خلط محلول النترات مع محلول الحامض في ورق مناسب مقاوم للحرارة (Pyrex) ويتم خلط المكونات باستعمال الخلاط المغناطيسي مع ضبط دالة الحامض عند القيمة (PH=7) من خلال إضافة قطرات من الامونيا.
3. تخلط المكونات لمدة نصف ساعة لضمان تجانس المحلول عند درجة حرارة الغرفة.
4. ترفع درجة الحرارة تدريجيا ثم تثبت عند $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ مع بقاء عملية التحريك مستمرة لحين الوصول الى الشكل الهلامي (Gel).
5. بعد مدة من الزمن يبدأ الهلام بالاشتعال فتتكون هلامة جافة (Xerogel) يتم سحقها باستعمال هاون من العقيق (Mortar).

6. يوضع المسحوق الناتج لكل نموذج في وعاء من البورسلين ثم يدخل الفرن لغرض الكلسنة عند درجة حرارة 850°C لمدة ساعتين بمعدل صعود (10 °C/min) وذلك لأجل التخلص من بقايا التفاعل مثل جزيئات الماء أو أكسيد الكربون الناشئ من الاحتراق، للحصول أخيراً على مسحوق الفرايت المطلوب. والشكل (3.1) مراحل التحضير بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي بينما الشكل (3.2) مراحل تشكل الهلامة الجافة.



الشكل (3.1) مخطط توضيحي لمراحل تقنية السول – جل ذات الاحتراق التلقائي



الشكل (3.2) مراحل تشكيل الهلام الجاف بطريقة السول - جل ذات الاحتراق التلقائي

3.5 تشكيل النماذج Samples Forming

قسمت المساحيق الفرايتية الناتجة الى مجموعتين، المجموعة الأولى الخاصة بالقياسات الكهربائية تم كبسها على شكل أقراص (pellets) باستعمال مكبس هيدروليكي بطريقة الكبس الجاف (Drying pressing)، إذ وضع (3 g) من المسحوق لكل نموذج داخل قالب فولاذي (Stainless steel) محلي الصنع ذو قطر (1.7 cm) وبتسليط ضغط (1 ton) لمدة (3 min). اما المجموعة الثانية الخاصة بالقياسات المغناطيسية فتم كبسها على شكل حلقات باستعمال مكبس هيدروليكي وبطريقة الكبس الجاف أيضا، إذ وضع (5.5 g) من المسحوق لكل نموذج في قالب فولاذي محلي الصنع قطره الداخلي (1.5 cm) وقطره الخارجي (2.5 cm) وبتسليط ضغط (7 ton) لمدة (3 min).

3.6 تلييد النماذج Samples Sintering

تم وضع النماذج المكبوسة (المجموعتين) في فرن كهربائي نوع (Carbolite) بريطاني الصنع لغرض تلييدها، تم حرق النماذج عند درجة حرارة 1200°C لمدة (3 h)، عند الضغط الجوي الاعتيادي وبمعدل زمني لأرتفاع درجة الحرارة ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). تركت النماذج في الفرن بعد اطفائه الى اليوم التالي لكي تبرد تجنباً لتعرضها المباشر الى الهواء الذي قد يؤدي الى تصدعها نتيجة التبريد السريع.

3.7 قياس الكثافة الظاهرية Bulk Density Measurement

تم قياس وزن النماذج وهي جافة باستعمال الميزان الالكتروني، اما حجم النماذج فتم حسابه وفقاً لمبدأ أرخميدس، إذ استعمل أنبوباً أسطوانياً الشكل مدرجاً يحتوي على ماء مقطر بحجم معين V1 وعند وضع النموذج داخل الأنبوب سيرتفع الماء، وهذا الارتفاع (الفرق في الحجم قبل وبعد وضع النموذج في الأنبوب) يمثل حجم العينة، وبتطبيق العلاقة (2.8) يتم إيجاد الكثافة الظاهرية للعينة.

3.8 قياسات الخصائص التركيبية Structural Measurements

وتتضمن قياسات حيود الاشعة السينية XRD، قياسات المجهر الالكتروني الماسح SEM وقياسات طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة EDS.

3.8.1 قياسات حيود الاشعة السينية XRD Measurements

هي تقنية تحليلية غير اتلافية تعطي معلومات حول البنية البلورية والخصائص التركيبية للمواد، والجهاز المستعمل في هذا البحث من نوع (Shimadzu XRD – 6000) ذو المواصفات الآتية:

نوع الهدف (Cu - $K_{\alpha 1}$)، التيار (30 mA)، فرق الجهد (40 KV) والطول الموجي (0.15405 nm). المتوفر في المختبر الخدمي لكلية التربية للعلوم الصرفة اين الهيثم ، اذ تم تشخيص نمط حيود الاشعة السينية مواقع القمم التي تظهر عن تسليط الاشعة السينية لمدى من الزوايا ($2\theta = 10 - 80$) على سطح المسحوق نتيجة انعكاسها من السطوح البلورية والتي يحصل عندها تداخلا بناءً لموجات الاشعة السينية، وبمقارنة النتائج مع بطاقات (ICDD) يمكن التأكد من دقة الفرايت الناتج، كما يمكن لهذه التقنية إعطاء معلومات تركيبية أخرى تعد في غاية الأهمية مثل زوايا الحيود (2θ) ، المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl})، الشدة النسبية لكل قيمة (I/I_0) وكذلك اقصى عرض عند منتصف الشدة (FWHM). يوضح الشكل (3.3) جهاز XRD المستعمل في هذا البحث.



الشكل (3.3) جهاز حيود الاشعة سينية XRD

3.8.2 قياسات المجهر الإلكتروني الماسح

Scanning Electron Microscope Measurement (SEM)

تعد هذه التقنية واحدة من التقنيات التي تزودنا بصورة ثلاثية الابعاد لسطح النموذج. إذ تعمل على مبدأ المسح الإلكتروني للإلكترونات المرتدة عن سطح النموذج، أي ان الجهاز لا يلتقط صورة لسطح النموذج مرة واحدة وانما يلتقط صوراً لكل نقطة من نقاطه على التعاقب ومن ثم يتم تجميعها ليعطينا في النهاية صورة كاملة لسطح النموذج بالأسود والأبيض. تم اخذ صورة للعينة (A7) باستعمال المجهر ذي النوع (Inspect s 50) الموجود في مختبرات قسم الفيزياء جامعة النهريين والموضح في الشكل (3.4)، ومن ثم تم تحليلها باستعمال برنامج (Image – J) وهو برنامج يستعمل في تحليل ومعالجة الصور الثنائية والثلاثية الابعاد. كما تزودنا بملخص توزيع المساحة (Area Distribution) المحسوبة بعد عملية التحليل الذي يتضمن عدد الحبيبات الموجودة في الصورة (Count) وأصغر (Min) وأكبر (Max) مساحة للحبيبات الموجودة في الصورة وكذلك متوسط مساحة الحبيبات $F(\text{mean})$ الذي بوساطته يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي (D) للنموذج من خلال المعادلة الآتية: [78,79]

$$D = 2 \sqrt{\frac{F}{\pi}} \dots \dots (3.4)$$

إذ F متوسط المساحة للحبيبات، D معدل الحجم الحبيبي.



الشكل (3.4) المجهر الإلكتروني الماسح SEM

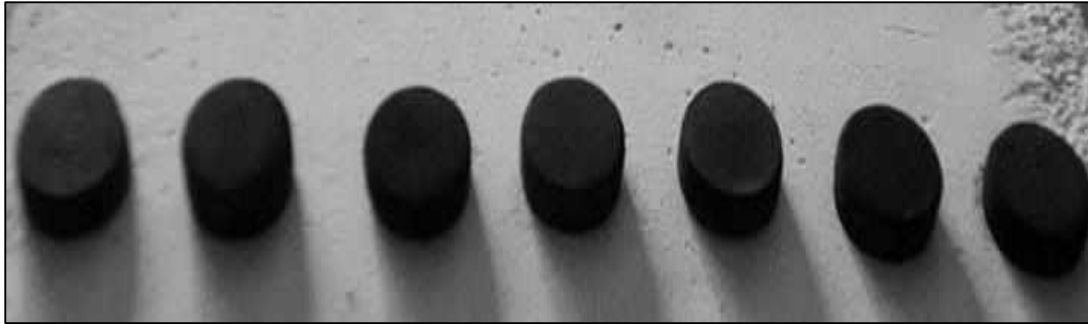
3.8.3 طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة

Energy – Dispersive X – Ray Spectroscopy (EDS)

تستعمل هذه التقنية لمعرفة نوع العناصر الداخلة في تركيب النماذج. وتعتمد على مبدأ الاشعة السينية الناتجة من تأثير متبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الالكترونات مع مادة النموذج والاشعة السينية الناتجة تكون مميزة للعناصر المكونة لمادة النموذج وبهذا يمكن معرفة التركيب الكيميائي للنموذج. يتميز كل عنصر كيميائي بقمة (peak) في طيف الاشعة السينية، وللحصول على الاشعة السينية المميزة للنموذج يجب اثارة الذرات أولاً وذلك من خلال قصف النموذج بحزمة من الالكترونات ونتيجة لذلك يتحرر الكترون من المدارات الداخلية للذرة، ولأجل ملأ الفراغ الذي خلفه الالكترون المتحرر يبادر الكترونا اخر بالانتقال من مدار اعلى لشغل هذا الفراغ فيبعث بذلك اشعة سينية ذات طاقة تساوي فرق الطاقة بين مستوى المدارين، وهذا الفرق يكون مميزاً لكل عنصر [80].

3.9 قياس الخصائص الكهربائية The Electrical Properties Measurement

يتم تهيئة واعداد المجموعة الخاصة بالفحوصات الكهربائية ويتم تنعيم وجهي النموذج باستعمال ورق تنعيم (ورق الزجاج) ويتم ذلك من خلال حك وصقل وجهي النموذج لضمان تساوي السمك عند كل نقطتين متقابلتين على سطحي النموذج وتكون كما في الشكل (3.5).



الشكل (3.5) نماذج المجموعة الاولى (A1) الخاصة بالفحوصات الكهربائية بعد تليدها وتنعيمها.

ويتم توصيلها بأقطاب الجهاز (LCR Meter) والمستعمل لقياس الخصائص الكهربائية وهو من نوع Gwinstek, LCR – 8105 (2050) (50 Hz – 1 MHz) GPI,RS – 232, Taiwan الذي يربط مع جهاز حاسوب لغرض اظهار النتائج بصورة مباشرة على الشاشة، يقيس هذا الجهاز كل من سعة النموذج (C_p)، ظل زاوية الفقد ($\tan\delta$) والمقاومة الاومية للنموذج (R_p). ومن خلال هذه المعلومات التي يوفرها الجهاز يمكن حساب كل من ϵ' ، ϵ'' وكذلك $\sigma_{D.C}$ و $\sigma_{A.C}$ كدالة لمدى تردد (1 MHz – 5kHz)، والشكل (3.6) يوضح الجهاز المستعمل [81].

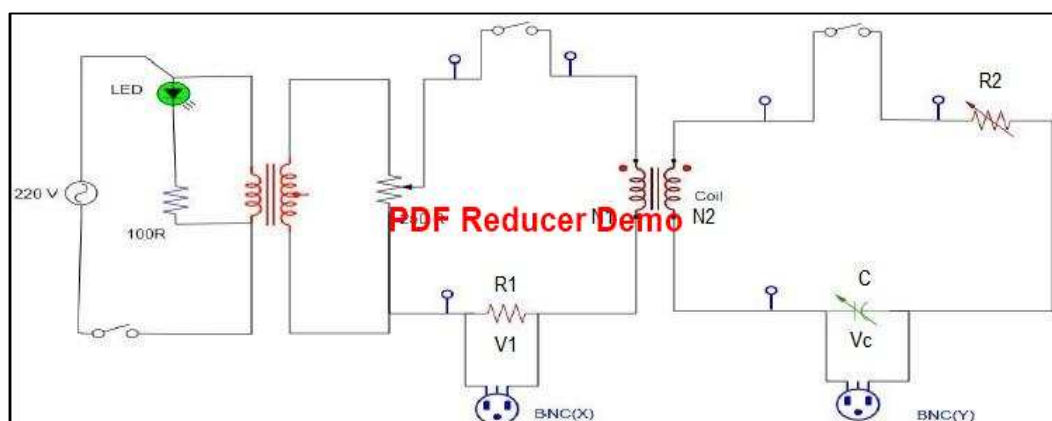


الشكل (3.6) يوضح جهاز LCR meter المستعمل

3.10 قياس حلقة الهسترة المغناطيسية باستخدام مرسمة التذبذبات

Hysteresis loop Measurement Using Oscilloscope

تسمح مرسمة التذبذبات بملاحظة وتصوير الدائرة التخلفية للمادة المغناطيسية في مدى كبير من الترددات وكذلك بدراسة تأثير العوامل المختلفة على شكل ومساحة الدائرة، يوضح الشكل (8.3) مخطط الدائرة الكهربائية التي تم تصميمها وتنفيذها في السوق المحلية، وتستعمل المجموعة الثانية من النماذج (الخاصة بالفحوصات المغناطيسية) والتي تكون على شكل حلقة يلف عليها ملفين أحدهما $N1$ عدد لفاته 300 لفة، والآخر $N2$ عدد لفاته 50 لفة كما موضح في الشكل (3.8) وذلك لزيادة القوة الدافعة الكهربائية المحتثة في الملف الثانوي $N2$ كما سيتضح في العلاقات اللاحقة. والشكل (3.7) يوضح الدائرة المستخدمة لقياس حلقة الهسترة.



الشكل (3.7) الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس حلقة الهسترة

إذ يسלט على الأقطاب الرأسية والافقية $BNC(Y)$ و $BNC(X)$ لمرسمة التذبذبات فولتيتين أحدهما تتناسب مع شدة المجال المغناطيسي H والأخرى تتناسب مع كثافة الفيض المغناطيسي B ، يتم توصيل الملف الابتدائي $N1$ بمقاومة معيارية $R1$ على التوالي ويسלט عليها فولتية من المحول الذاتي $V1$ والتي تعطي بالعلاقة الآتية:

$$V1 = i_1 R_1 = \frac{R_1 l}{N_1} H \dots \dots (3.5)$$

إذ l تمثل المحيط المتوسط للحلقة، ويساوي $l = 2\pi r$ ، r متوسط نصف قطر الحلقة، H القيمة الآتية لشدة المجال المغناطيسي.

يوصل الملف الثانوي $N2$ بمتسعة عيارية ومقاومة $R2$ على التوالي، تعطي القوة الدافعة الكهربائي المحتثة في الملف الثانوي بالعلاقة:

$$\varepsilon_{ind2} = N_2 \frac{dQ}{dt} = N_2 A \frac{dB}{dt} \dots \dots (3.6)$$

إذ A مساحة المقطع العرضي للحلقة. ولما كانت $R2 \gg Xc$ ، تهمل الرادة السعوية ويعطى التيار المار بدائرة الملف الثانوي بالعلاقة الآتية:

$$i_2 = \frac{\varepsilon_{ind2}}{R_2} = \frac{N_2 A}{R_2} \frac{dB}{dt} \dots \dots (3.7)$$

ويمكن إيجاد الفولتية الظاهرة على المتسعة C من العلاقة

$$V_c = \frac{1}{C} \int i_2 dt = \frac{N_2 A}{CR_2} \int \frac{dB}{dt} dt = \frac{N_2 A}{CR_2} B \dots \dots (3.8)$$

يتضح مما تقدم انه اذا تم توصيل الفولتية V_c بالاقطاب الرأسية للمرسمة، والفولتية V_1 بالاقطاب الافقية فانه سوف يظهر شكل حلقة الهسترة على شاشة المرسمة [82].



الشكل (3.8) الملفات الحلقية التي استعملت لقياس حلقة الهسترة .

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

4.1 المقدمة

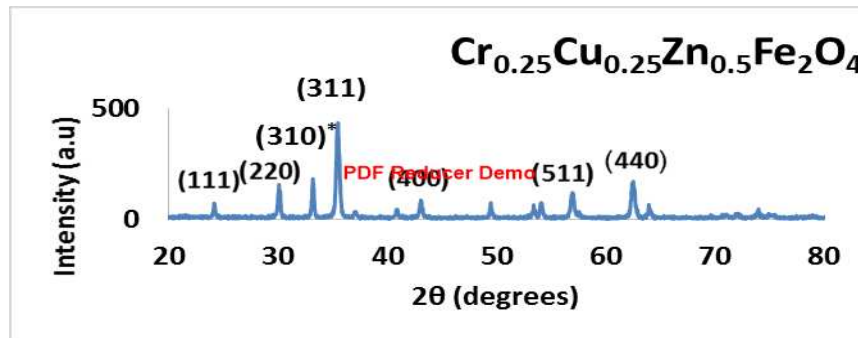
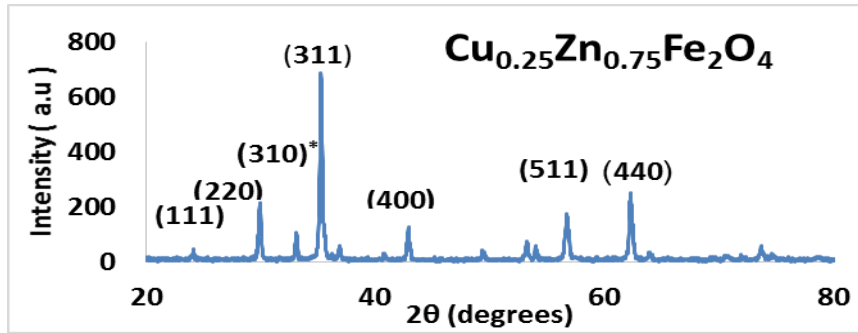
يعرض هذا الفصل النتائج العملية التي تم الحصول عليها من خلال أجهزة القياس المستعملة التي تتضمن كل من القياسات المتعلقة بالخصائص التركيبية، الكهربائية والمغناطيسية، ومن ثم مناقشتها وتفسيرها.

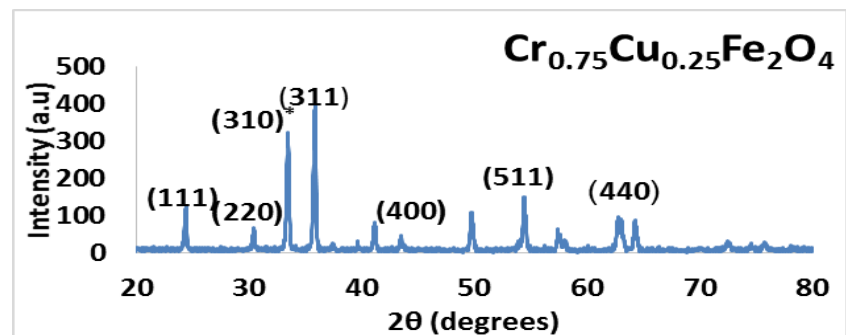
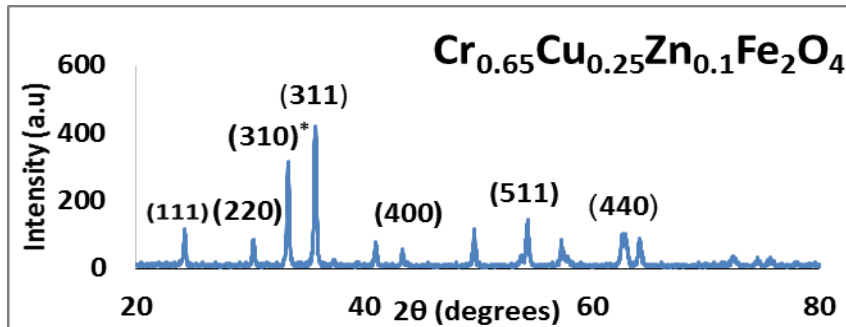
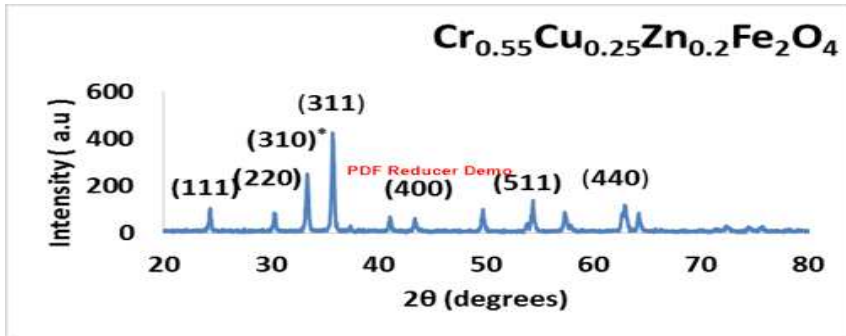
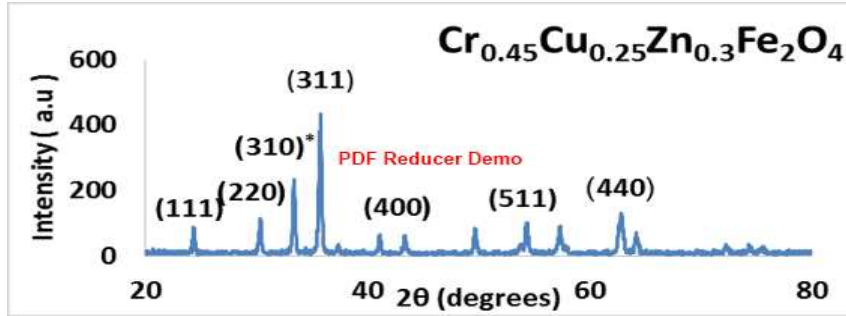
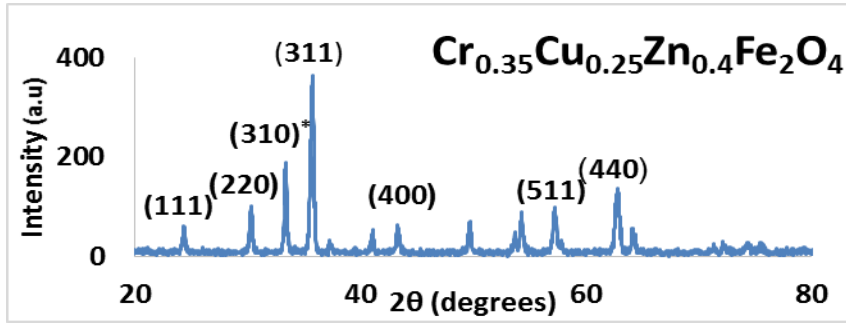
4.2 قياسات الخصائص التركيبية Structural Properties Measurements

تم تحضير الفرايت ذي الصيغة الكيميائية $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ لقيم $x = 0.0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65$ and 0.75) بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي. وبعد كلسنة المسحوق عند درجة حرارة 850°C لمدة 3 ساعات عند الضغط الجوي الاعتيادي تم فحصه باستعمال التقنيات SEM, XRD و EDS.

4.2.1 حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction

تم فحص مساحيق الفرايت المحضرة باستعمال جهاز حيود الاشعة السينية من النوع (Shimadzu XRD-6000) لغرض دراسة طبيعة تركيبها. ومن خلال انماط الحيود المتمثلة بالشكل (4.1) فان اعداد ميلر (311)، (440)، (511)، (400)، (220)، (111)، و (511) و (400) تشير الى تشكل الطور المغزلي الاعتيادي (spinal ferrite) وهذا مطابق للبطاقات القياسية (ICDD).





الشكل (4.1) نمط حيود الاشعة السينية لجميع العينات المحضرة.

اما السطح (310) والذي يدل على وجود طور فرايتي آخر فإنه مرتبط بالمركب (Fe_2O_3)، الا ان جميع القمم (peaks) ضمن خلية الوحدة المكعبة وقد لوحظ هذا النمط في العديد من البحوث [28,83,84].

4.2.1.1 حساب الحجم البلوري بطريقة ديبيي شرر

Crystallite Size Calculation by Debye – Sherrir Method

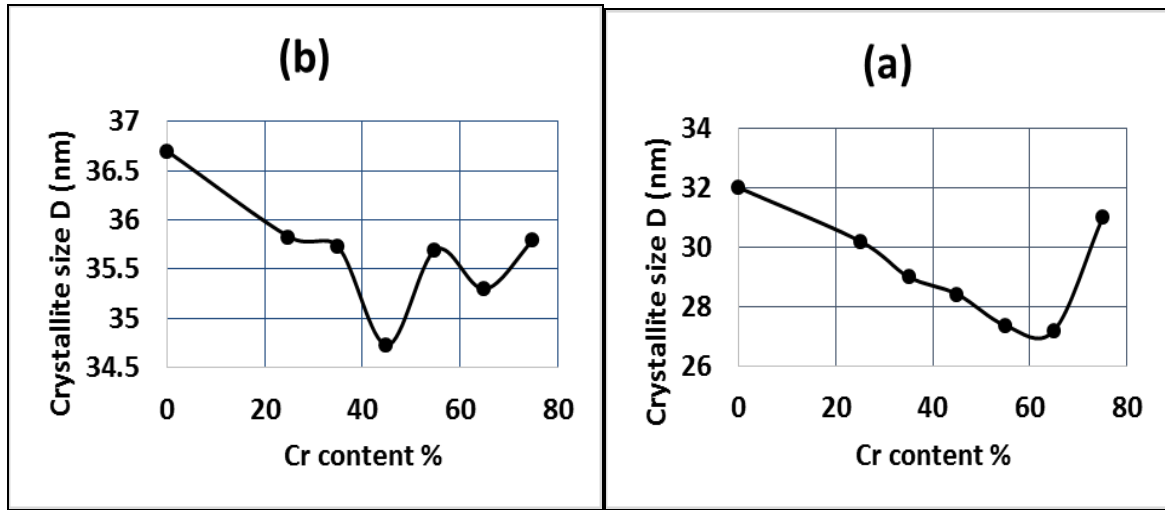
تم استعمال معادلة ديبيي شرر (2.4) لغرض حساب معدل الحجم البلوري اذ وجد انه ضمن مدى الحجم النانوي، وقد أدرجت النتائج في الجدول (4.1). إذ سجلت اعلى قيمة (32 nm) عند النسبة ($x=0$) وأوطأ قيمة (27 nm) عند النسبة ($x=65$). ويبين الشكل (4.2-a) تغير الحجم البلوري (D_{Sh}) مع نسب تركيز أيون الكروم.

4.2.1.2 حساب الحجم البلوري بطريقة وليامسون هول

Crystallite Calculation by Williamson – Hall Method (D_{W-H})

تم استعمال معادلة وليامسون – هول Williamson – Hall (2.5) لحساب معدل الحجم البلوري لجميع العينات المحضرة وادرجت النتائج في الجدول (4.1). ان طريقة وليامسون هول تختلف عن طريقة ديبيي شرر في حساب الحجم البلوري بانها تأخذ بالحسبان تأثير الاجهاد الداخلي الذي يعد مقياسا لتشوه التركيب البلوري الناجم عن الاجهادات المتولدة في البلورة التي تسبب في تشوه الشبيكة، ومن خلال تأثير الاجهادات الداخلية للشبيكة يمكن تحليل عرض القمة، فالقيمة السالبة للانفعال الداخلي تعني وجود انضغاط في الشبيكة (انكماش) الذي يؤدي الى تقارب مستويات السطوح، أي نقصان مساحة السطوح (d)، بينما تشير القيمة الموجبة للانفعال الداخلي الى وجود اتساع في الشبيكة البلورية والذي ينجم عنه تباعد السطوح عن بعضها البعض، أي زيادة مساحة السطوح (d). تم تعيين الحجم البلوري بطريقة وليامسون هول وذلك من خلال رسم مخطط بياني محوره العمودي (y) يتمثل بالقيمة ($\beta \cos \theta$) بينما تمثل القيمة ($\sin \theta$) المحور (x). وتمثل نقطة تقاطع المستقيم بالمحور العمودي بالقيمة ($k\lambda/D$) التي من خلالها يتم حساب الحجم البلوري (D_{W-H}). وميل المستقيم يمثل قيمة الانفعال الداخلي كما مبين في الشكل (4.3). اما الشكل (4.2-b) يبين تغير الحجم البلوري مع نسب تركيز أيون الكروم Cr^{+3} اذ يتناقص الحجم البلوري بزيادة تركيز أيون الكروم. وقد سجلت اعلى قيمة (36.7 nm) عند النسبة ($x=0$) واوطأ قيمة (34.73 nm) عند النسبة ($x=0.35$). وقد يكون سبب هذا النقصان ناجم عن الفرق في نصف القطر الايوني اذ انه لأيون الكروم (0.63Å) اقل مما هو عليه لأيون الزنك (0.87Å) [85,86].

لوحظ من خلال النتائج المدرجة في الجدول (4.1) ان قيم الحجم البلوري المحسوبة بطريقة وليامسون هول (D_{W-H}) أكبر من تلك المحسوبة بطريقة ديبيي شرر (D_{Sh}) ويعود سبب ذلك الى ان طريقة ديبيي شرر تختلف عن طريقة وليامسون هول بانها لا تأخذ بنظر الاعتبار الانفعال الداخلي الذي قد يؤدي الى اتساع الشبيكة البلورية.

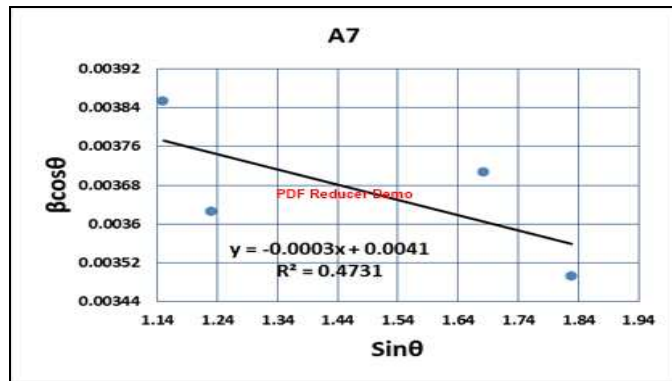
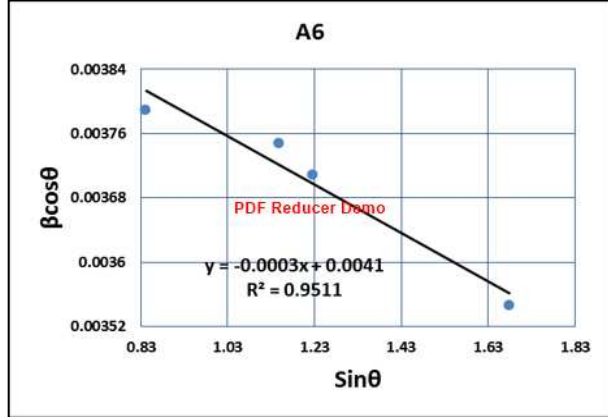
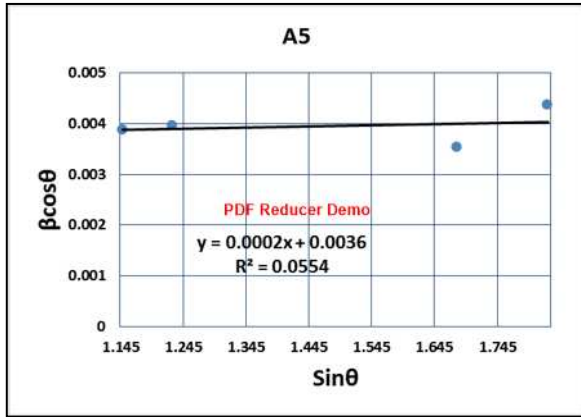
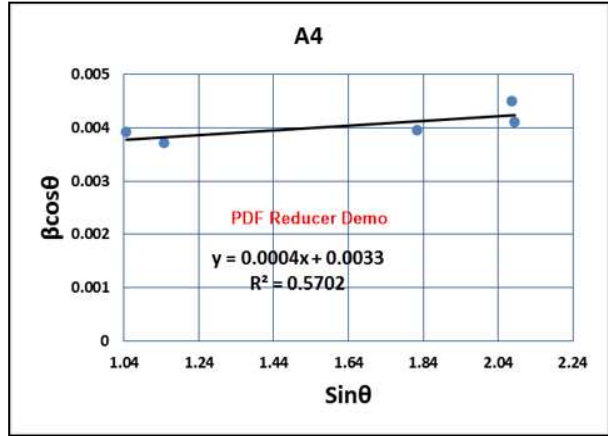
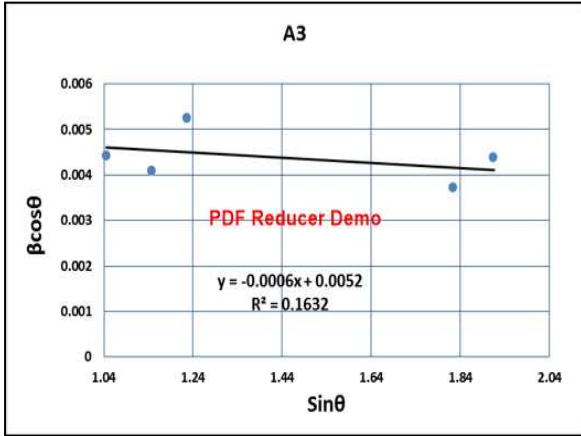
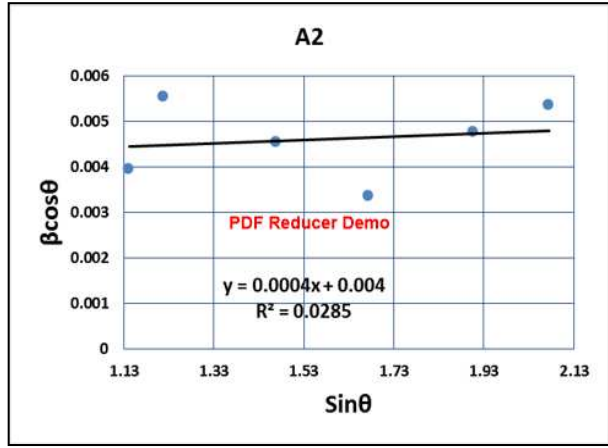
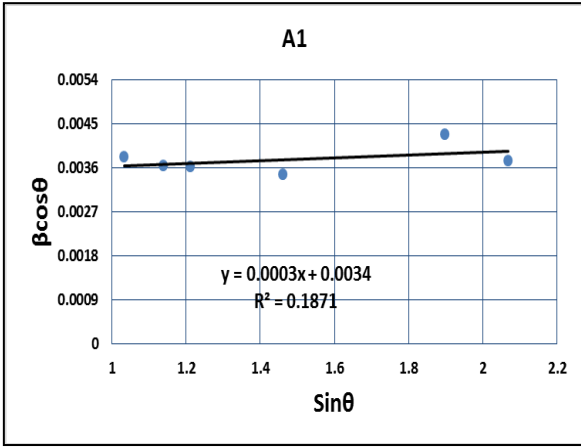


الشكل (4.2). (a) تغير الحجم البلوري المحسوب بطريقة ديبيي شرر مع تركيز أيون الكروم. (b) تغير

الحجم البلوري المحسوب بطريقة وليامسون هول مع تغير تركيز أيون الكروم.

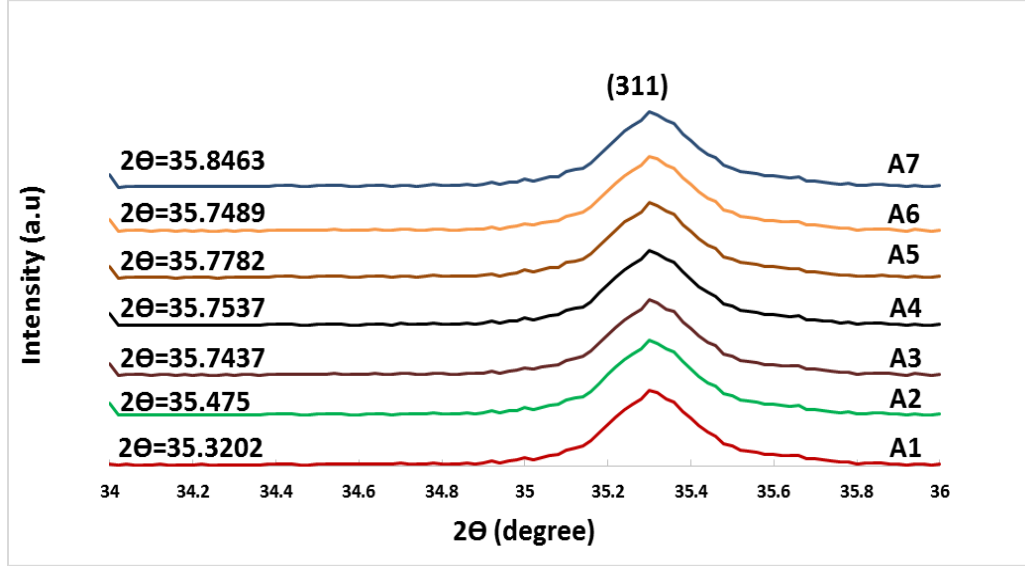
الجدول (4.1) قيم الحجم البلورية المحسوبة بالطريقتين وكذلك قيم الانفعال المجهرى.

Sample	D _{SH} (nm)	D _{W-H} (nm)	Micro Strain *10 ⁻⁴
Cu _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	32	35	2.94
Cr _{0.25} Cu _{0.25} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	30.2	32	4.2
Cr _{0.35} Cu _{0.25} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	29	30	-5.5
Cr _{0.45} Cu _{0.25} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	28.42	31.5	3.8
Cr _{0.55} Cu _{0.25} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	27.36	31.4	1.43
Cr _{0.65} Cu _{0.25} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄	27.2	32.9	-2.9
Cr _{0.75} Cu _{0.25} Fe ₂ O ₄	31	33.6	-3



الشكل (4.3) المخطط البياني لحساب الحجم البلوري بطريقة وليامسون حول لجميع العينات.

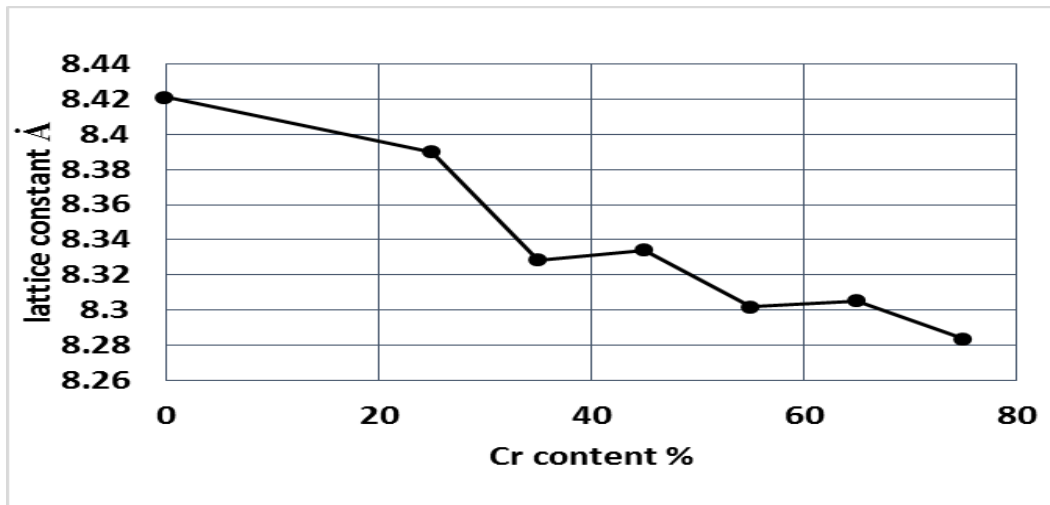
تدل الإشارة السالبة للانفعال على إزاحة القمة نحو الدرجات الأعلى لزاوية حيود براك، مما يؤدي الى صغر قيمة مساحة السطوح ومن ثم صغر ثابت الشبيكة [60] كما موضح في الشكل (4.4) الذي يمثل طيف حيود الاشعة السينية للقمة ذات الشدة الأعلى (311) لجميع العينات بزيادة تركيز ايون الكروم.



الشكل (4.4) نمط حيود الاشعة السينية للقمة الأعلى شدة (311) لجميع عينات.

4.2.1.3 حساب ثابت الشبيكة (a) Lattice Constant Calculation

تم اعتماد العلاقة (2.3) لحساب ثابت الشبيكة لجميع النماذج المحضرة فوجد انه يتراوح بين $8.2 - 8.41 \text{ \AA}$ أي ان مقدار التغير في ثابت الشبيكة يساوي (0.126 \AA) ، يبين الشكل (4.5) تناقص ثابت الشبيكة بزيادة تركيز الكروم وسبب ذلك يعود الى ان نصف القطر الايوني للكروم اقل من نصف قطر ايون الزنك Zn^{+2} وقد لوحظ هذا السلوك من قبل العديد من الباحثين [87].

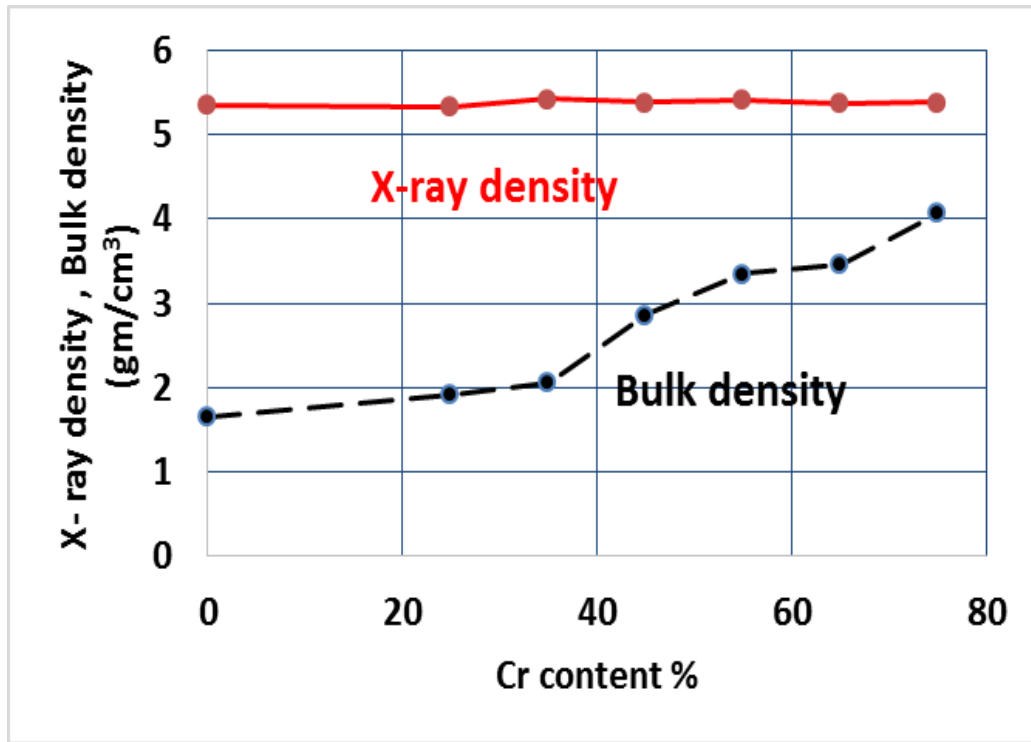


الشكل (4.5) تغير ثابت الشبيكة (a) مع تركيز أيون الكروم.

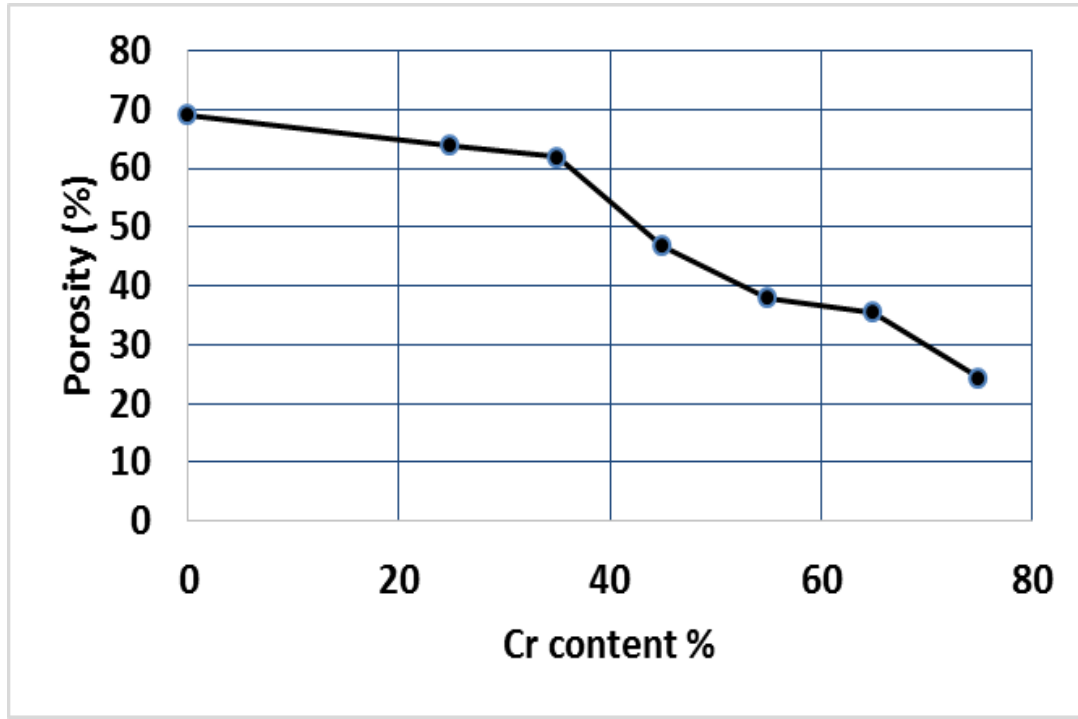
4.2.1.4 حساب الكثافة الظاهرية و الكثافة النظرية و المسامية

Porosity, Theoretical and Bulk Densities Calculation

تم حساب الكثافة الظاهرية (ρ_b) باستعمال العلاقة (2.8)، إذ ان كتلة النموذج تم قياسها باستعمال الميزان الالكتروني الحساس، اما حجم النموذج فتم حسابه باعتماد مبدأ ارخميدس للأجسام المغمورة، فوجد ان الكثافة الظاهرية تزداد بزيادة تركيز ايون الكروم. وبالرغم من ان الكتلة الذرية للكروم اقل من الكتلة الذرية للزنك فأن النقصان في الحجم يتغلب على النقصان في الكتلة مما يؤدي الى زيادة الكثافة الظاهرية. اما الكثافة النظرية فتم حسابها وفقا للعلاقة (2.6) فتبين انها تزداد قليلا بزيادة تركيز أيون الكروم، ويعود سبب هذه الزيادة الى ان النقصان في ثابت الشبكة يتغلب على النقصان في الكتلة، ويلاحظ من خلال الجدول (4.2) ان قيم الكثافة النظرية $\rho_{x\text{-ray}}$ أكبر من الكثافة الظاهرية ρ_b كما هو مبين في الشكل (4.6) ويعود سبب ذلك الى حدوث بعض الفراغات اثناء عملية التلييد، وهذا مشابه لما جاء به [88]. اما المسامية فتم حسابها باعتماد العلاقة (2.9) فوجدت انها تتناقص بزيادة تركيز ايون الكروم كما هو مبين في الشكل (4.7) ويعود السبب في ذلك الى النقصان في الحجم البلوري، وكذلك الى حقيقة ان أيون الكروم يساعد المركب على التكثف عند درجات الحرارة الواطئة وهذا ما اثبتته بعض الدراسات [90.89]. والجدول (4.2) يتضمن قيم كل من الكثافتين الظاهرية والنظرية وكذلك المسامية.



الشكل (4.6) تغير كل من الكثافة النظرية والكثافة الظاهرية مع تركيز أيون الكروم.



الشكل (4.7) تغير المسامية مع تركيز ايون الكروم.

الجدول (4.2) قيم كل من الكثافة النظرية و الكثافة الظاهرية و ثابت الشبيكة و المسامية لجميع

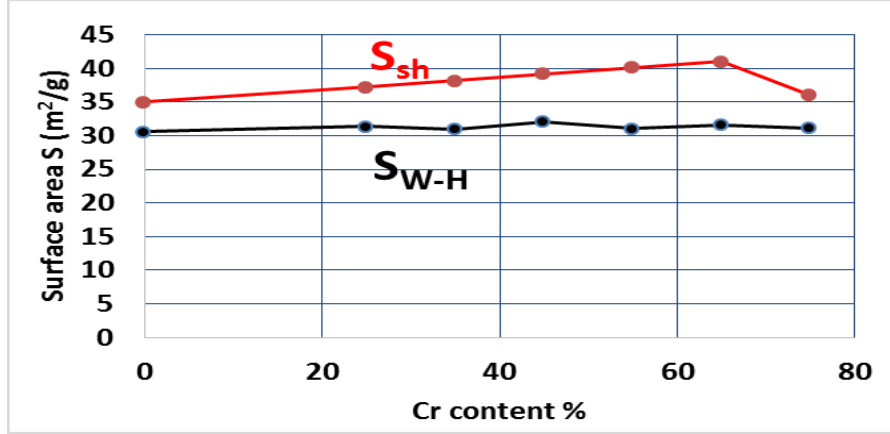
العينات.

Sample	X-ray density (g/cm ³)	Bulk density (g/cm ³)	Lattice constant (Å)	Porosity (%)
Cu _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	5.351	1.654	8.41	69
Cr _{0.25} Cu _{0.25} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	5.335	1.927	8.39	63.8
Cr _{0.35} Cu _{0.25} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	5.424	2.0625	8.328	61.97
Cr _{0.45} Cu _{0.25} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	5.382	2.8638	8.334	46.8
Cr _{0.55} Cu _{0.25} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	5.414	3.354	8.3016	38
Cr _{0.65} Cu _{0.25} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄	5.376	3.4664	8.305	35.5
Cr _{0.75} Cu _{0.25} Fe ₂ O ₄	5.387	4.075	8.2835	24.3

4.2.1.5 حساب المساحة السطحية للجسيمات النانوية

Surface Area of Nanoparticles (S)

تم حساب المساحة السطحية للجسيمات النانوية لجميع النماذج المحضرة باعتماد العلاقة (2.10). وذلك بالاعتماد على الحجم البلوري المحسوب بكل من طريقتي وليامسون هول (D_{W-H}) وديباي شرر (D_{Sh}) ويمثل الشكل (4.8) تغير المساحة السطحية بزيادة كمية الكروم المضافة، اذ وجد ان المساحة السطحية تزداد بزيادة تركيز ايون الكروم والسبب في ذلك يعود الى النقصان في الحجم البلوري للجسيمات النانوية [32,91].



الشكل (4.8) تغير المساحة السطحية للجسيمات النانوية مع تركيز أيون الكروم

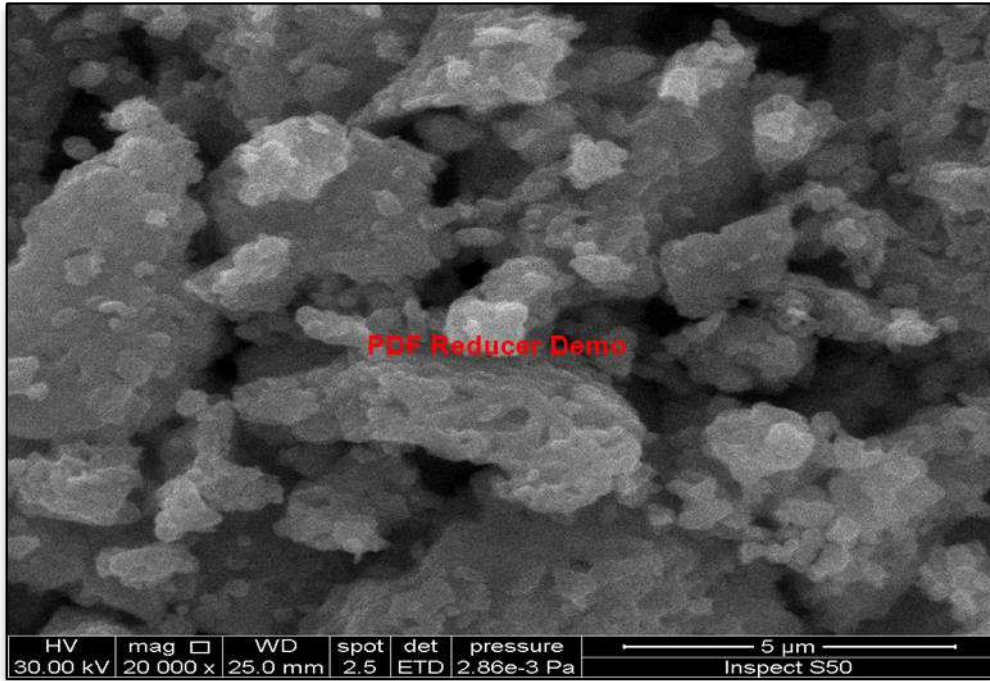
ومن خلال النتائج المدرجة في الجدول (4.3) يتبين ان قيم المساحة السطحية (S_{W-H}) اقل من (S_{sh}) وذلك لان الحجم البلوري المحسوب بطريقة ديباي شرر اقل من الحجم البلوري المحسوب بطريقة وليامسون هول.

الجدول (4.3) قيم الساحة السطحية لجميع العينات.

Sample	S_{Sh} (m ² /g)	S_{W-H} (m ² /g)
$Cu_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$	35	30.55
$Cr_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	37.24	31.4
$Cr_{0.35}Cu_{0.25}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	38.14	30.96
$Cr_{0.45}Cu_{0.25}Zn_{0.3}Fe_2O_4$	39.2	32.1
$Cr_{0.55}Cu_{0.25}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	40.11	31
$Cr_{0.65}Cu_{0.25}Zn_{0.1}Fe_2O_4$	41	31.6
$Cr_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$	36	31

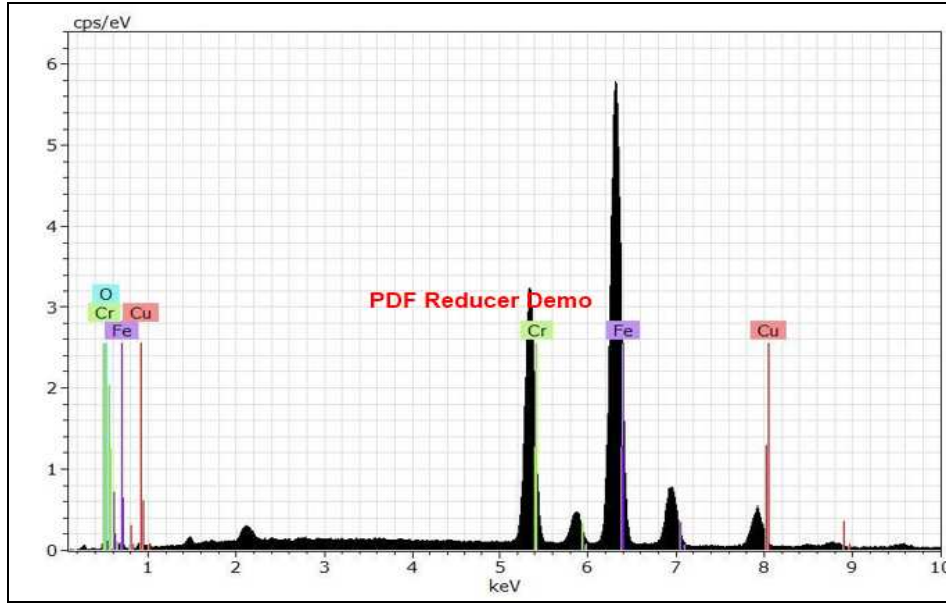
4.2.2 قياسات (SEM) وجهاز (EDS) SEM and EDS Measurements

تم استعمال هذه الفحوصات لغرض معرفة تفاصيل سطح العينة وبيان شكل الجسيمات ودرجة تجانسها وإيجاد متوسط الحجم لها. تم فحص العينة (A7) والشكل (4.9) يوضح صورة هذا الفحص اذ يظهر تكتل التركيب البلوري للعينة مع اختلاف في شكل الحبيبات، تم اعتماد برنامج (Image – J) الذي يعمل تلقائيا على تحديد الحبيبات وحساب حجمها من خلال تحليل الصورة. وبعد اجراء عملية تحديد شكل الحبيبات من خلال الملخص الذي تم الحصول عليه من البرنامج وباستعمال المعادلة (3.4) يتم حساب معدل الحجم الحبيبي والذي بلغت قيمته (36 nm).



الشكل (4.9) صورة المجهر الالكتروني الماسح للعينة $\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

ومن خلال فحص (EDS) الملحق بجهاز (SEM) الذي يظهر عناصر المركب ونسبها الوزنية كما هو موضح في الشكل (4.10)، إذ تشير القمم البارزة الى النسب الوزنية العناصر (Fe, Cr, Cu, O) ومن الجدير بالذكر ان النسبة الوزنية للعنصر Fe الداخلة في التفاعل هي الأعلى لجميع عينات الفرايت $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ وهو ما يناظر القمة الأعلى في الشكل (4.10) وتليه النسبة الوزنية للكروم للعينة $\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ التي تخلو تماما من عنصر الزنك. ويظهر الشكل مدى نقاء العينة (A7) وخلوها من الشوائب.



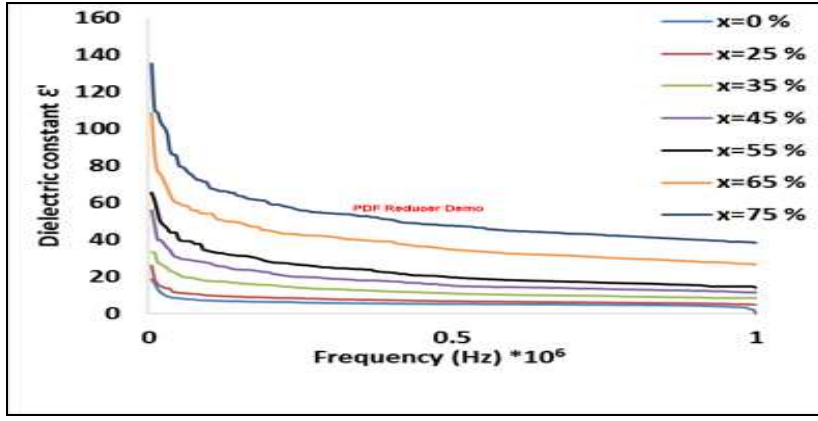
الشكل (4.10) صورة فحص EDS للعينة $\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

4.3 قياسات الخصائص الكهربائية Electrical properties Measurements

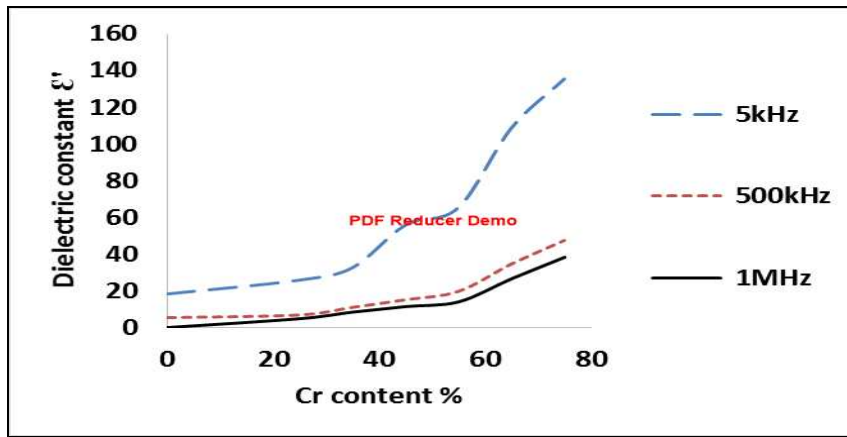
تم دراسة الخصائص الكهربائية لجميع عينات المركب المحضر $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ لقيم $x = 0.0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65 \text{ \& } 0.75$ وذلك باستعمال جهاز LCR meter ضمن مدى التردد (5KHz – 1MHz) والذي يظهر فيه قيم كل من $(C, R, \text{ و } \tan\delta)$ على الشاشة الالكترونية كدالة للتردد.

4.3.1 حساب ثابت العزل الكهربائي ϵ' Dielectric Constant Calculation

تم حساب ثابت العزل الكهربائي باستعمال العلاقة (2.11) ضمن مدى التردد (5kHz – 1MHz) لجميع العينات عند درجة حرارة الغرفة، والشكل (4.11) يوضح نقصان ثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد، وهذا السلوك طبيعي لجميع أنواع الفرايت اذ لوحظ من قبل العديد من الباحثين [92]، ولأجل تفسير هذا السلوك يجب الإشارة الى آليات الاستقطاب الكهربائي، إذ يصنف الأخير الى أربعة آليات هي: استقطاب الشحنة الفراغية space charge، الاستقطاب الذري او الايوني Ionic/Atomic polarization، الاستقطاب الاتجاهي Orientational polarization والاستقطاب الالكتروني Electronic polarization. ان استقطاب الشحنة الفراغية يعد صاحب الجزء الأكبر مساهمة في الاستقطاب الكلي وذلك نظرا لكير كتلة ثنائياته، وعند زيادة تردد المجال الكهربائي الخارجي فإن هذه الثنائيات تعجز عن الدوران مع المجال الكهربائي مما يجعلها تنتظم وتترتب باتجاهه وعند ذلك لا تعد جزءاً من الاستقطاب الكهربائي الكلي ومن ثمَّ ينخفض ثابت العزل الكهربائي. اما الشكل (4.12) فيوضح تغير ثابت العزل الكهربائي مع تركيز ايون الكروم، اذ يزداد ثابت العزل بزيادة تركيز ايون الكروم عند ترددات مختلفة، ويعود سبب ذلك الى زيادة عدد الشحنات التي ستؤدي الى زيادة عدد ثنائيات القطب وكذلك زيادة في الاستقطاب البييني [93].



الشكل (4.11) يمثل تغير ثابت العزل الكهربائي مع التردد لجميع العينات المحضرة.



الشكل (4.12) يمثل تغير ثابت العزل مع تركيز أيون الكروم عند ترددات مختلفة.

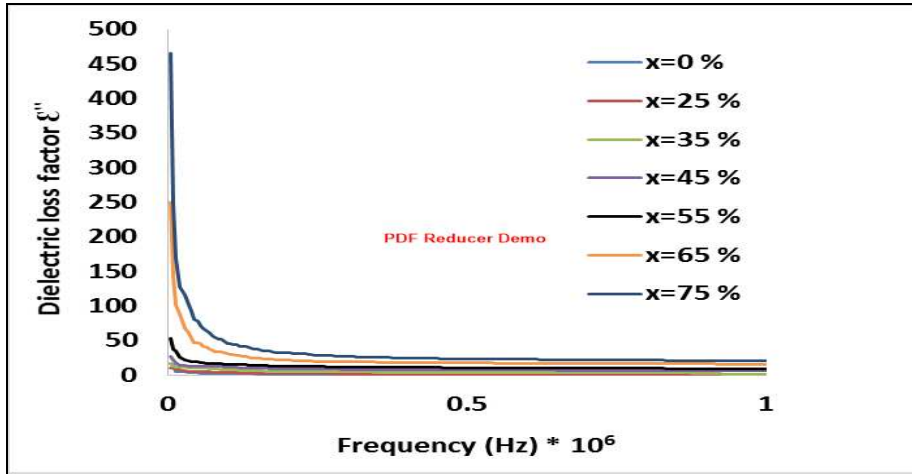
الجدول (4.4) قيم ثابت العزل الكهربائي لجميع العينات عند ترددات مختلفة.

Sample	ϵ' (at R.T)	ϵ' (at R.T)	ϵ' (at R.T)
	5 KHz	500 KHz	1 MHz
$\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18.48864	5.204304	0.67235
$\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26.03416	6.741056	4.850178
$\text{Cr}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	33.36608	10.90338	8.43567
$\text{Cr}_{0.45}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	55.9427	15.02421	11.44471553
$\text{Cr}_{0.55}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	65.43529	19.60717	14.05084746
$\text{Cr}_{0.65}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	108.583	34.35514	26.65084746
$\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	135.219	47.35514	38.29199

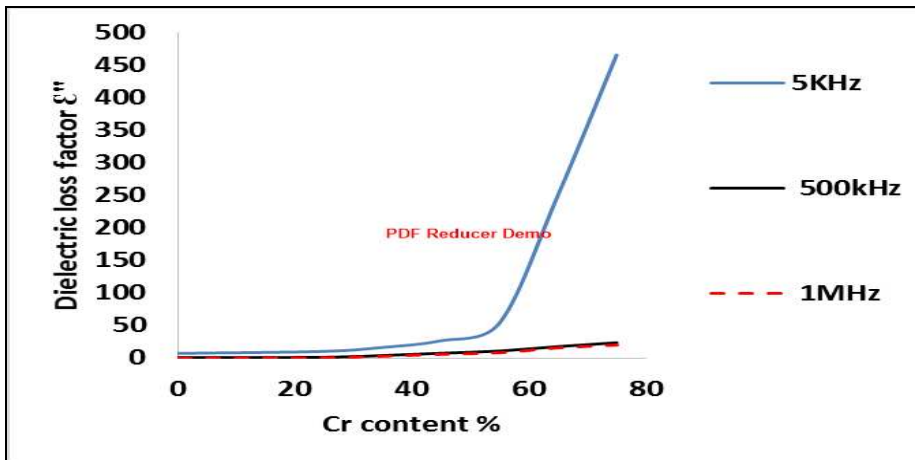
4.3.2 حساب معامل الفقدان العزلي ϵ'' Dielectric Loss Factor

ان معامل الفقدان العزلي الكهربائي يعد مقياسا للطاقة المتبددة في المواد العازلة، ويعد عاملا أساسيا في تطبيقات المواد الفرابيية المختلفة وذلك لفائدته في معرفة تردد التشغيل النهائي في المواد المغناطيسية، تم حساب معامل الفقدان العزلي باستعمال العلاقة (2.12) فوجد انه يتناقص بزيادة التردد ويمكن تفسير هذا النقصان من خلال المعادلة (2.14) والتي تظهر التناسب العكسي بين معامل الفقدان العزلي وبين التردد، والتي يكون فيها الزيادة في التردد متغلبا على النقصان في المقاومة (R) مما يؤدي الى نقصان ϵ'' كما هو واضح في الشكل (4.13).

أما الشكل (4.14) فيوضح تغير معامل الفقدان العزلي كدالة لتركيز ايون الكروم عند الترددات (5KHz, 500KHz, 1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، فتبين ان معامل الفقدان العزلي يزداد بزيادة تركيز ايون الكروم عند جميع الترددات المذكورة أعلاه، وهذه الزيادة ناجمة عن الزيادة في التوصيلية الكهربائية المتناوبة التي سيتم تأكيدها لاحقا.



الشكل (4.13) يمثل تغير معامل الفقدان العزلي مع التردد لجميع العينات.



الشكل (4.14) يمثل تغير معامل الفقدان العزلي مع تركيز الكروم عند ترددات مختلفة.

الجدول (4.5) قيم معامل الفقدان العزلي لجميع العينات عند ترددات مختلفة.

Sample	ϵ'' (at R.T) 5KHz	ϵ'' (at R.T) 500KHz	ϵ'' (at R.T) 1MHz
A1	7.10051	0.492988	0.40236
A2	10.25485	1.1993691	0.75362
A3	16.37197	3.969746	1.835
A4	26.59628	7.402586	5.885746
A5	53.77668	10.78881	8.377657
A6	250.6965	17.71969	15.77933
A7	466.0728	23.60827	20.36607

4.3.3 حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{A.C}$) A.C Conductivity

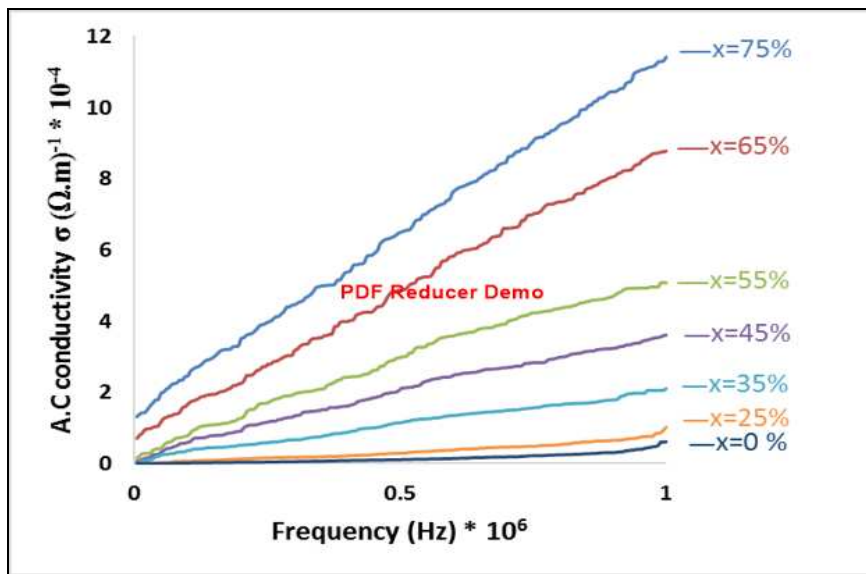
تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{A.C}$) باستعمال العلاقة (2.14) ضمن مدى التردد (5KHz – 1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، ويبين الشكل (4.15) زيادة قيم التوصيلية المتناوبة بزيادة تردد المجال الكهربائي المسلط لجميع العينات المحضرة، ويعود سبب هذه الزيادة الى حقيقة ان زيادة تردد المجال الكهربائي يكسب حاملات الشحنة (الأيونات) طاقة حركية تمكنها من الانتقال بين المستويات المقيدة (Localized state) ومن ثم تحررها من مراكز تموضعها لتساهم في عملية التوصيل الكهربائي [94]. ومن الجدير بالذكر ان عملية التوصيل الكهربائي تعتمد بالدرجة الأساس على انتقال الشحنات بين Fe^{+2} و Fe^{+3} ، فعند الترددات الواطئة لا تستطيع الشحنات عبور الحدود الحبيبية ذلك لأنها لا تمتلك الطاقة الكافية، وبزيادة التردد تتمكن الشحنات من الانتقال بين Fe^{+2} و Fe^{+3} لاكتسابها طاقة تكفيها لعبور الحدود الحبيبية فيزداد عدد الشحنات المنتقلة مما يؤدي الى زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة.

ومن جانب آخر يوضح الشكل (4.16) زيادة قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة بزيادة تركيز ايون الكروم Cr^{+3} عند الترددات (5KHz, 500KHz, 1MHz) لجميع العينات المحضرة، وتفسر هذه الزيادة على ان استبدال ايون الزنك Zn^{+2} بأيون Cr^{+3} يؤدي الى زيادة ايونات Cr^{+3} في المنطقة B-sites مما يؤدي الى انتقال الالكترونات من المنطقة A الى المنطقة B فتزداد بذلك عدد

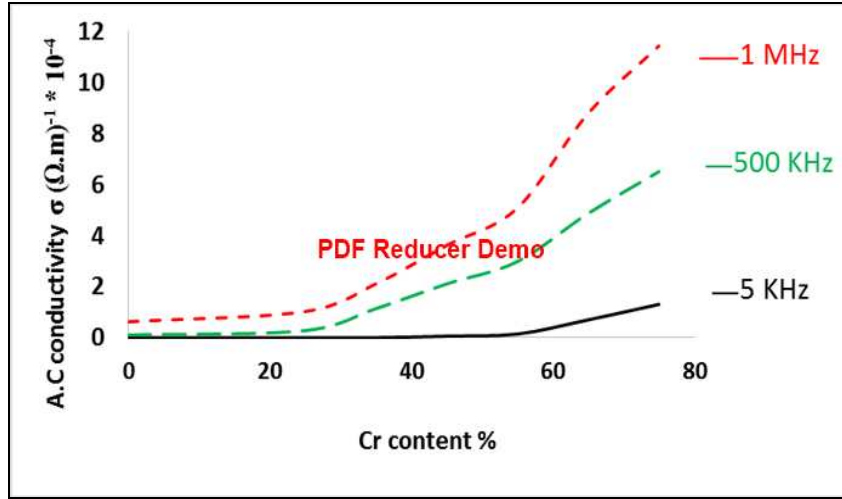
الالكترونات في المنطقة B والتي تساهم في عملية التوصيل الكهربائي فضلا عن الزيادة في الكثافة الظاهرية والنقصان في المسامية.

الجدول (4.6) يبين قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة لجميع العينات عند ترددات مختلفة.

Sample	$\sigma_{a.c} (\Omega.m)^{-1}$ *10 ⁻⁴ (at R.T)	$\sigma_{a.c} (\Omega.m)^{-1}$ *10 ⁻⁴ (at R.T)	$\sigma_{a.c} (\Omega.m)^{-1}$ *10 ⁻⁴ (at R.T)
	5KHz	500KHz	1MHz
A1	0.01973	0.1369	0.2236
A2	0.02849	0.333	0.41885
A3	0.045496	1.103	1.01985
A4	0.0739	2.057	3.27
A5	0.1494	2.998	4.656
A6	0.696	4.924	8.769836
A7	1.295	6.56	11.319



الشكل (4.15) يبين تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع التردد لجميع العينات.



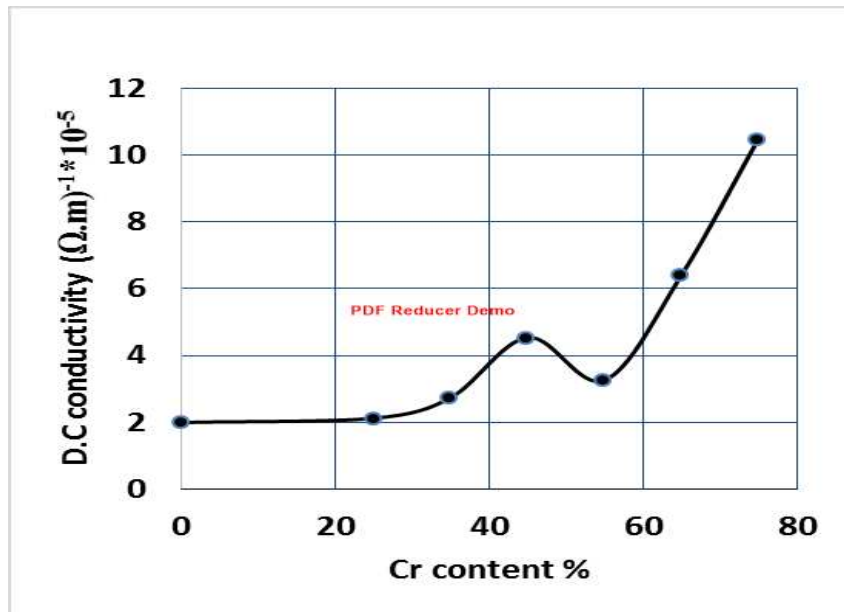
الشكل (4.16) يمثل تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع تركيز أيون الكروم.

4.3.4 حساب التوصيلية المستمرة $\sigma_{D.C}$

تم استعمال المعادلة (2.15) لحساب التوصيلية الكهربائية المستمرة ($\sigma_{D.C}$) لجميع العينات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، وقد أدرجت النتائج في الجدول (4.7) فتبين ان التوصيلية الكهربائية المستمرة تزداد بزيادة تركيز أيون الكروم Cr^{+3} الذي يحل محل أيون الزنك Zn^{+2} باستثناء نسبة الاستبدال ($x=0.55$) ولأجل تفسير هذا السلوك لا بد من الإشارة الى ان الفرايت بصورة عامة يأخذ مكانا ما بين المواد الموصلة والمواد العازلة، أي انه شبه موصل إذ كل أيون موجب (cation) يكون محاطا بمجموعة من أيونات الأكسجين O^{2-} وعندئذ تكون التوصيلية الكهربائية قائمة على آلية التنطط (Hopping) للإلكترونات بين Fe^{+3} و M^{+2} في المنطقة B إذ يسلك Fe^{+3} كما لو انه شبه موصل من نوع (P-type) و M^{+2} شبه موصل نوع (n-type). وان عملية اشغال (occupancy) الايونات للمواقع (A,B) يعتمد بالدرجة الأساس على النصف القطر الايوني، إذ يتراوح بين 0.5 \AA (0.67 \AA) للمنطقة (B-sites) بينما يتراوح بين (0.7-0.75 \AA) للمنطقة (A-sites) [95]، وبناءً على ذلك فان أيونات الكروم تحتل المنطقة (B) (octahedral-sites) ذلك لان نصف قطر أيون الكروم Cr^{+3} يساوي (0.63 \AA)، ووفقا للمعادلة الأيونية $Cr^{+2} \leftrightarrow Cr^{+3} + e^-$ فانه بزيادة تركيز ايون الكروم Cr^{+3} في المنطقة B تنتقل الإلكترونات من المنطقة A الى المنطقة B، وبما ان التوصيلية الكهربائية في الفرايتات عامة ناتجة عن انتقال الإلكترونات في المنطقة B، لذلك فهي تزداد بزيادة تركيز أيونات الكروم، كما ان لنقصان المسامية وزيادة الكثافة الظاهرية بسبب زيادة أيون الاستبدال Cr^{+3} دورا هاما في تقليل الفجوات الهوائية ذات المقاومة الكبيرة. الشكل (4.17) يبين تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة مع نسب الاستبدال، وقد سجلت اوطأ قيمة $(1.99 * 10^{-5} (\Omega.m)^{-1})$ عند النسبة ($x=0$) واعلى قيمة $(10.5 * 10^{-5} (\Omega.m)^{-1})$ عند النسبة ($x=0.75$).

الجدول (4.7) يتضمن قيم التوصيلية المستمرة المناظرة لتركيز أيون الكروم.

Sample	Cr content (X)	D.C conductivity ($\Omega.m$) ⁻¹ *10 ⁻⁵
Cu _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	0.0	1.99
Cr _{0.25} Cu _{0.25} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.25	2.12
Cr _{0.35} Cu _{0.25} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	0.35	2.74
Cr _{0.45} Cu _{0.25} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	0.45	4.54
Cr _{0.55} Cu _{0.25} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	0.55	3.26
Cr _{0.65} Cu _{0.25} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄	0.65	6.42
Cr _{0.75} Cu _{0.25} Fe ₂ O ₄	0.75	10.5



الشكل (4.17) يمثل تغير التوصيلية المستمرة مع تركيز أيون الكروم.

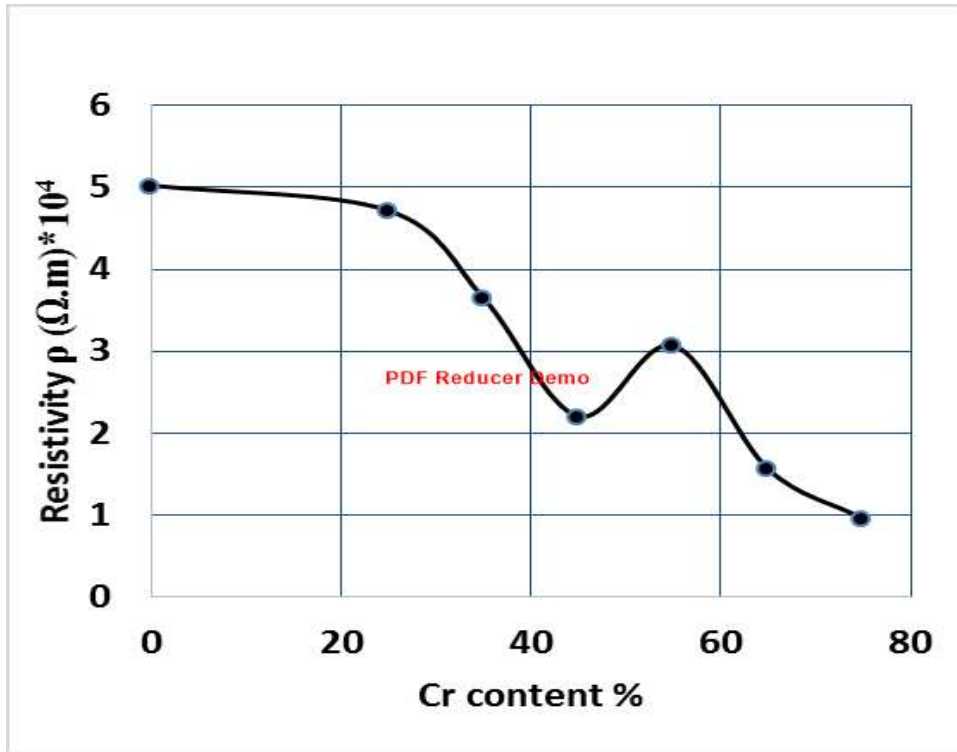
4.3.5 قياس المقاومة الكهربائية المستمرة $\rho_{D.C}$ Resistivity

من خلال العلاقة (2.16) تم حساب قيم المقاومة الكهربائية النوعية المستمرة عند درجة حرارة الغرفة ولجميع العينات المحضرة، ومن خلال النتائج المدرجة بالجدول (4.8) يتبين ان المقاومة الكهربائية النوعية تتناقص بزيادة تركيز أيونات الكروم Cr^{+3} ويعود سبب ذلك الى زيادة عدد الالكترونات المنقلة في المنطقة B نتيجة استبدال أيون Zn^{+2} بأيونات Cr^{+3} التي تزيد من التوصيلية

الكهربائية المستمرة، ووفقا للعلاقة (2.16) فإن المقاومة الكهربائية النوعية تتناسب عكسيا مع التوصيلية الكهربائية المستمرة، والسبب الآخر في نقصان المقاومة الكهربائية هو الزيادة الحاصلة في الكثافة الظاهرية والنقصان في المسامية مما يؤديان الى تقليل الفجوات الهوائية ذات المقاومة الكبيرة. الشكل (4.18) يبين تناقص المقاومة الكهربائية النوعية بزيادة تركيز ايون الاستبدال Cr^{+3} .

الجدول (4.8) يبين قيم المقاومة الكهربائية النوعية المستمرة لكل عينة من العينات المحضرة.

Sample	Cr content (X)	Resistivity ($\Omega.m$)* 10^4
$Cu_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$	0.0	5.025126
$Cr_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.25	4.716981
$Cr_{0.35}Cu_{0.25}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	0.35	3.649635
$Cr_{0.45}Cu_{0.25}Zn_{0.3}Fe_2O_4$	0.45	2.202643
$Cr_{0.55}Cu_{0.25}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	0.55	3.067485
$Cr_{0.65}Cu_{0.25}Zn_{0.1}Fe_2O_4$	0.65	1.557632
$Cr_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$	0.75	0.952381



الشكل (4.18) تغير المقاومة مع تركيز أيون الكروم.

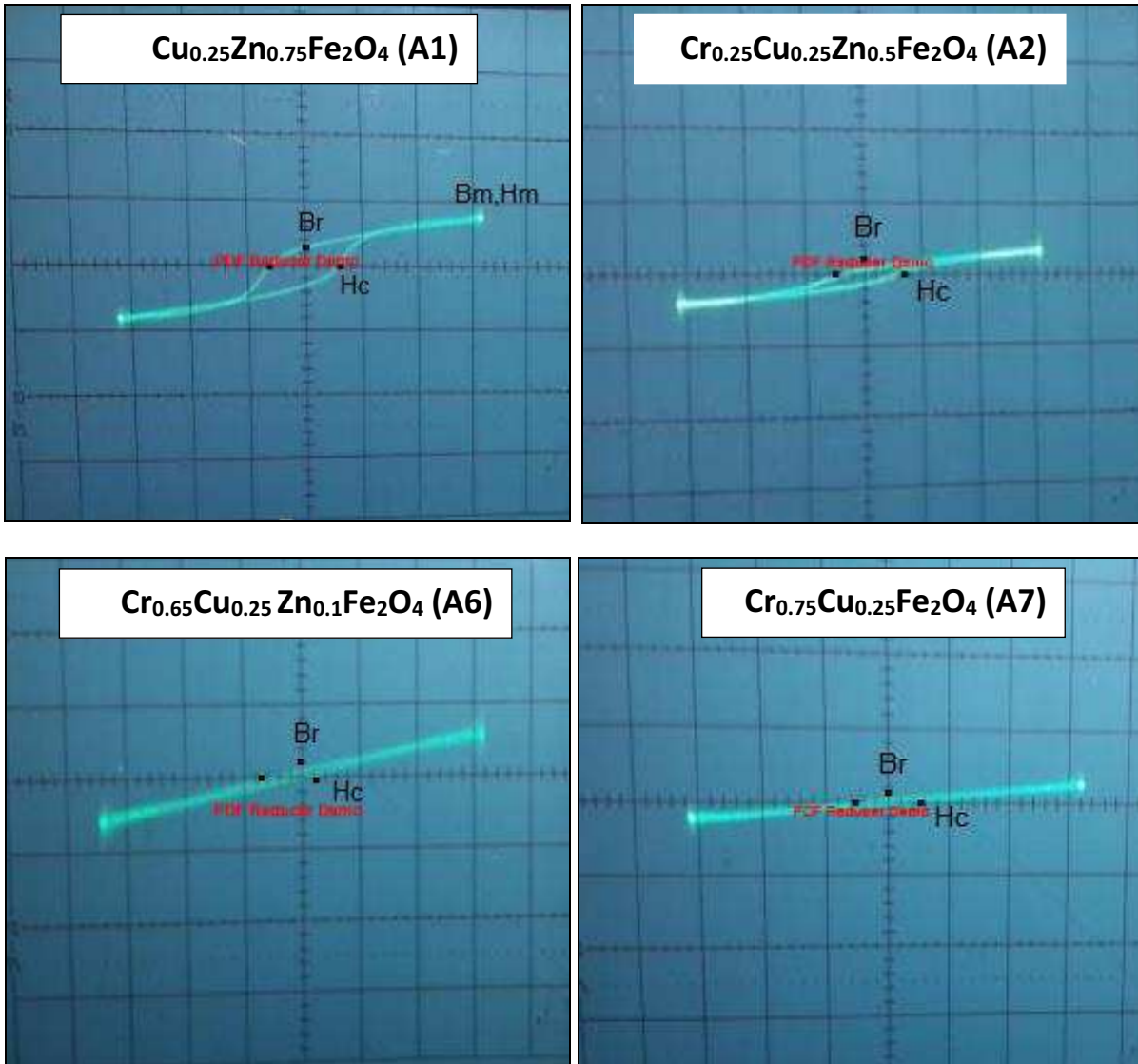
4.4 الخصائص المغناطيسية Magnetic Properties

استجابة للتطبيقات الواسعة للفرائتات عامة أصبحت دراسة خصائصها المغناطيسية أكثر الدراسات اهتماما من قبل الباحثين، وتتلخص هذه الخصائص بمعرفة وقياس مدى استجابة المواد لشدة المجال المغناطيسي الخارجي إذا ما تم وضعها داخل حقل مغناطيسي منتظم، فبعض المواد تمتلك عزوما مغناطيسية تتأثر بالمجال المغناطيسي الخارجي مما يدفعها للأصطاف باتجاه محدد ونتيجة لذلك تكتسب صفة مغناطيسية (Magnetic property) تسمى شدة التمغنط (Magnetization) وتعرف على انها مجموع العزوم المغناطيسية الى وحدة الحجم، وتختلف المواد في قدرتها على التمغنط تبعا لتركيبتها المغناطيسي، تسمى هذه القدرة بالتأثرية المغناطيسية (Magnetic Susceptibility) وهي كمية تتناسب طرديا مع شدة التمغنط وفقا للعلاقة (2.18). المواد المغناطيسية عامة عند وضعها في مجال مغناطيسي منتظم، ينشأ فيها مجال مغناطيسي نتيجة لأصطاف العزوم المغناطيسية، وقد يتخلف هذا المجال حتى بعد إزالة المجال المغناطيسي الخارجي، ان هذا التخلف المغناطيسي له مساهمة كبيرة في فقدان الطاقة، ولأجل ذلك يلزم دراسة التخلفية المغناطيسية ومعرفة شكل حلقة الهسترة للفرائت النانوي $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ ومعرفة مدى تأثير استبدال أيون الزنك Zn^{+2} بأيون الكروم Cr^{+3} على شكل حلقة الهسترة.

4.4.1 قياس حلقة الهسترة Hysteresis Loss Measurements

تتلخص ظاهرة التخلف المغناطيسي بدراسة منحنى العلاقة بين كثافة الفيض المغناطيسي B وشدة المجال المغناطيسي H المسلط على المادة، ونتيجة لتأثر العزوم المغناطيسية للمادة بهذا المجال الخارجي تصطف وتترتب باتجاه ما ونتيجة لهذا الاصطاف ينشأ مجال مغناطيسي داخلي باتجاه ترتيب العزوم ويكون شكل العلاقة بين B و H في المواد المغناطيسية غير خطية وعند إزالة المجال المغناطيسي الخارجي لاتعود المادة المغناطيسية الى اصلها بل يتخلف فيها مجال مغناطيسي يسمى بالمجال القسري Coercivity مما ينجم عنه حث مغناطيسي يسمى بالحث المتخلف Residual Induction (B_r) وتأخذ العلاقة بينهما شكل الحلقة تسمى بحلقة الهسترة Hysteresis loop ذات مساحة تمثل الشغل المبذول لأصطاف العزوم المغناطيسية او الطاقة المهذورة في مغنطة المادة او إعادة مغنطة المادة وتسمى فقدان التخلفية Hysteresis loss. ان عرض هذه الحلقة H_c يعتمد بالدرجة الأساس على التركيب الكيميائي للمادة المغناطيسية، إذ تم قياس حلقة الهسترة لبعض عينات المركب $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ باستعمال قنطرة للفحوصات المغناطيسية محلية الصنع موصلة بجهاز الاوسلوسكوب، فتبين ان عرض حلقة الهسترة يقل بزيادة تركيز أيون الكروم Cr^{+3} وان اكبر مساحة لحلقة الهسترة تم الحصول عليها في العينة (A1) ذات الصيغة الكيميائية $Cu_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ واقل مساحة حلقة تم الحصول عليها عند العينة (A7) ذات الصيغة الكيميائية $Cr_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$ ، ويمكن تفسير ذلك بالاعتماد على التصنيف المغناطيسي للمواد، ان العنصر المغناطيسي السائد في المركب $Cr_xCu_{0.25}Zn_{0.75-x}Fe_2O_4$ هو الحديد Fe ذلك لكبر نسبته الوزنية في المركب بالمقارنة مع العناصر الأخرى، وكما هو معلوم ان الحديد من المواد الفيرومغناطيسية التي تمتاز بان عزومها المغناطيسية تترتب وتصطف باتجاه واحد دون الحاجة الى مجال مغناطيسي خارجي مما يدعوننا للقول

بان المركب $\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ يسلك سلوكا فيريمغناطيسيا تكون فيه محصلة العزوم المغناطيسية السائدة باتجاه المجال المغناطيسي المسلط، فضلا عن ذلك وجود عنصر الزنك Zn الذي يمتاز بكونه من المواد البارامغناطيسية التي تصطف عزومها باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي فتسلك عندئذ سلوك فيرومغناطيسي يعزز العزوم المغناطيسية التي يشارك بها عنصر الحديد في المركب، وهذا يعطي اكبر مساحة حلقة الهسترة المغناطيسية قبل البدء بعملية الاستبدال بأيونات الكروم، وعند إضافة الكروم الذي يصنف من المواد ضديدة الفيرومغناطيسية التي تمتاز بان عزومها المغناطيسية تترتب باتجاه معاكس للمجال المغناطيسي الخارجي، فتقل محصلة العزوم المغناطيسية للمركب فتقل بذلك مساحة حلقة الهسترة المغناطيسية، وعند النسبة ($x=0.75$) تكون محصلة العزوم المغناطيسية التي يساهم بها عنصر الكروم مقارنة لمجموع العزوم التي يشارك بها الحديد ولكن باتجاهين متعاكسين مما يجعل مساحة حلقة الهسترة ضيقة جدا تقترب من القيمة الصفرية كما هو مبين في الشكل (4.19). وقد لوحظ هذا السلوك في بعض البحوث [32,96].



الشكل (4.19) يوضح شكل حلقة الهسترة المغناطيسية للعينات (A1, A2, A6 and A7).

الفصل الخامس

الاستنتاجات

والتوصيات

5.1 الاستنتاجات Conclusions

بعد مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها من القياسات التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للفرايت النانوي ذي الصيغة الكيميائية $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ لقيم $x=0.0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ الذي تم تحضيره بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي تبين ما يأتي:

1. ان تقنية السول جل ذات الاحتراق التلقائي من الطرق الملائمة لتحضير المركبات النانوية.
2. زيادة كثافة الفرايت على الرغم من النقصان في وزنه صفة جيدة لإنتاج فرايتات خفيفة الوزن وذات كثافة عالية.
3. نظرا للخصائص العزلية للفرايت المحضر فانه يمكن استخدامه في صناعة المواد العازلة والمتسعات الكهربائية عند الترددات الواطئة (الأقل من 5KHz)، وللترددات الأعلى من (5KHz) يمكن استعمال الفرايت في دوائر الترددات الراديوية (RF).
4. الفرايت ذي الصيغة $\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ يمتلك اقل مساحة ل حلقة الهسترة فبالتالي فان الطاقة الضائعة ستكون قليلة مما يفضل استعمال المركب في قلوب المحركات والمولدات الكهربائية.

5.2 التوصيات والمقترحات Recommendations & Suggestions

بعد اتمام مشروع البحث الحالي نقترح ما يأتي:

1. دراسة تأثير درجة حرارة التلييد والكلسنة في الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للفرايت النانوي $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
2. تحضير الفرايت النانوي $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بأكثر من طريقة ودراسة تأثير ذلك في الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية.
3. استعمال أكثر من نوع واحد من الوقود في عملية التحضير بطريقة السول-جل ذات الاحتراق التلقائي ومعرفة مدى تأثير ذلك في الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية.
4. دراسة تأثير استبدال أيون الزنك Zn^{+2} بأيون الكروم Cr^{+3} في انهيار العازل عند استعمال الفرايت $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ كمتسعة كهربائية.

- [1] Thomas Ihn, "Semiconductors Nanostructure" Oxford University Pness, New York (2010).
- [2] T. Pradeep, "Nano The Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology" Tata McGraw. Hill Publishing Company Limited New Delhi (2007).
- [3] Mahalakshmi," Electrical properties of nanophase ferrites doped with rare earth ions" J. Supercond. Novel Magn. 27, 2083-2088 (2014).
- [4] Kumar," Development of Ni – Zn nanoferrite core material with improved saturation magnetization and DC resistivity" J. Magn. Mater. 320, 1995-2001 (2008).
- [5] Hwang, Y." Microwave absorbing properties of Ni Zn ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst" Mater. Lett. 60, 3277-3280 (2006).
- [6] Yan," Characterization and low-temperature sintering of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-powders prepared by refluxing method" Powder Technol. 92, 23-26 (2009).
- [7] Iqbal," Physical, electrical and magnetic properties of nano-sized Co – Cr substituted magnesium ferrites. J. Appl. Phys. 111, 033906 (2012).
- [8] Srivastava," Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods" Mater. Chem. Phys. 118, 174-180 (2009).
- [9] Rafferty," An investigation of Co – fired varistor Ni Zn ferrite multilayers" Mater. Res. Bull. 44, 747-752 (2009).
- [10] Goldman,"Modren Ferrite Technology" Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [11] Wen," Magnetic, electronic and structural properties of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ " J. Electrom Spectrosc. Relat. Phenom. 153, 65-70 (2006).
- [12] P. K. Roy," Enhancement of the magnetic properties of Ni – Zn ferrites with the substitution of a small fraction of lanthanum for iron", National Institute of Technology Journal, 77-83 (2011).
- [13] Z. Lazarevi," Preparation and Characterization of Nano Ferrites", Acto Physical Polonica Journal, 3(121), 682-687 (2011).

- [14] A. A. SATTAR, A. H. Wafik, K. M. El-Shokrofy," Magnetic Properties of Cu-Zn Ferrites Doped with Rare Earth Oxides", J. Phys. Stal, 171, 563-569 (1999).
- [15] H. Jun and Yan Mi," Preparation of high – permeability Ni Cu Zn ferrite", Journal of Zhejiang University Science, 6(6), 580-583 (2005).
- [16] M. Banerjee, N. Verma. R. Prasad" Structural and catalytic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles" J. Mater. Sci, 42, 1833-1837 (2007).
- [17] Anjali Verma and Ratnamala Chatterjee," Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique", Journal of Magnetisms and Magnetic Materials, 306, 313-320 (2006).
- [18] H. A. Dawoud and S.K.K.Shaat," INITIAL PERMEABILITY AND DC CONDUCTIVITY OF CU-ZN FERRITE", The Islamic University Journal (Series of Nafural Studies and Engineering), 14(1), 165-182 (2006).
- [19] Muhamad Ajmal and Asghari Maqsood," Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite ($0 \leq x \leq 1$)", Journal of Alloys Compounds, 460, 54-59 (2008).
- [20] J. Azadmanjiri," Structural and electromagnetic properties of Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel combustion method", Materials Chemistry and Physics, 109, 109-112 (2008).
- [21] P.K. Poy and J.Bera " Electromagnetic properties of samarium-substituted Ni Cu Zn ferrite prepared by auto – combustion method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 231, 247-251 (2009).
- [22] Y.L.N. Murthy, I V Kasi Viswanath, T. Kondala Rao, Rajendra singh," Synthesis and Characterization of Nickel Copper Ferrite", International Journal of Chem Tech Research, 4(1), 1308-1311 (2009).
- [23] Gangatharans Sathishkumar, Chidambaram Venkataraju, Kandasamy Sivakumar," Synthesis, Structural and Dielectric Studies of Nickel

- Substituted Cobalt-Zinc Ferrite", Materials Sciences and Applications, 1, 19-24 (2010).
- [24] M. A. Gabal, S.A. Al-Thabaiti, E.H. El-Mossalamy, M. Mokhtar," Structural, magnetic and electrical properties of Ga-substituted Ni Cu Zn nanocrystalline ferrite", Ceramics International, 36, 1339-1346 (2010).
- [25] Santosh S, S. K. Gore, S. M. Patange, K. S. Lohar," Effect of Cr ions on physical properties of Cu – Zn ferrite nano-particles", International Journal of Basic and Applied Research, 78-81 (2012).
- [26] K. Rama Krishna, K. Vijaya Kumar, C. Ravindernathgupta, Dachehalli Ravinder," Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrites by Citrate Get Method", Advances in Materials Physics and Chemistry. 2, 149-154 (2012).
- [27] Khalid Mujasam Batoo, and Mohammad Shahnawaze Ansari," Low temperature – fired Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles through auto-combustion method for multilayer chip inductor applications", NanoScale Research Letters, 7:112 (2012).
- [28] Ramkrishna H Kadam, Asif Karim, Ankush B Kadam, Anil S Gaikwad and Sagar E Shirsath, " Influence of Cr⁺³ substitution on the electrical and magnetic properties of Ni_{0.4}Cu_{0.4}Zn_{0.2} Fe₂O₄ nanoparticles", International Nano Letters, 2:28 (2012).
- [29] Min Zhang, Zhenfa Zi, Qiangchun Liu, Peng Zhang," Size Effect on Magnetic Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Prepared by Sol-Gel Method" Advances in Materials Science and Engineering, ID 609819, 10 (2013).
- [30] Rathi Rajendra, Bhatia Pushpinder, Neogi Rajlakshmi, "Structural and Electrical Properties of Titanium Substituted Ni-Cu-Zn Ferrite", International Journal of Chemical and Physical Sciences. 3, 132-138 (2014).
- [31] B. Suryanarayana, K.Chandra Mouli, V.Raghavendra, B. B. Parvateesam," Synthesis and magnetic studies of Ni-Cu-Zn ferrite nanocrystals", National Conference on Advanced Functional

- Materials and Computer Applications in Materials Technology, 92-94 (2014).
- [32] M. Lakshmi, K. Vijaya Kumar, K. Thyagarajan," An investigation of structural and magnetic properties of Cr-Zn ferrite nanoparticles prepared by a sol-gel process" J Nanostructure Chem. 5, 365-373 (2015).
- [33] A. K. M. Zakaria, Faizun Nesa, M.A. Saeed Khan, S.M. Yunus, N.I. Khan, D.K. Saha and S.G. Eriksson," Dielectric and Electrical Properties of Cr Substituted Mg Ferrite", Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 39(1), 1-12 (2015).
- [34] S. M. Sze, "semiconductor s devices physics and technology" Department of Electronics Engineering National Chiao Tung University Hsinchu, Taiwan, (1990).
- [35] F. Sher "Crystal structure Determination Using Powder XRD", Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences, (2007).
- [36] د. عبد الفتاح الشاذلي، "فيزياء الجوامد" ج1، الدار العربية للنشر والطباعة، (2003).
- [37] B.E. Warren "X-ray Diffraction" Dover, New York, 1990
- [38] Allen W. Burton," On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems" Microporous and Mesoporous Materials, 117, 75-90 (2009).
- [39] S. L. KAKANI," Material Science" Published by New Age International (P) Ltd, 83-84, (2004).
- [40] Sabah M," X – ray Studies and Electrical Properties of Zinc-Sustituted Copper Nanoferrite Synthesized by Sol-gel Method" International Journal of Composite Materials, 5(6), 195-201 (2015).
- [41] Y. P. V. Subbaiah, P. Prathap and K.T. R. Reddy "Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation", Applied Surface Science, Vol.253, No.5, PP.2409-2415, (2006).
- [42] Mathew George," Finite size effect on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe₂O₄ powders" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 302, 190-195 (2006).

- [43] A.M.M. Farea," Structure and electrical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Cd}_x\text{Fe}_{0.25-x}\text{O}_4$ ferrites" Journal of Alloys and Compounds, 464, 361-369 (2008).
- [44] K. H. Maria," Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites" Journal of International Nano Letters, 42(3), 1-10 (2013).
- [45] H. Frohlich," Theory of Dielectrics, Dielectric Constant and Dielectric Loss" Professor of Theoretical Physics in the University of Liverpool, Geoffrey Cumberlege to the University (1949).
- [46] C.J.F. Bottcher," Theory of Electric Polarization" 2th Ed, Printed in the Netherlands (1993).
- [47] R. Bartnikas,"Engineering Dielectrics" Vol:3, Printed in Chelsea, MI, (1994).
- [48] Duncan Q. M. Crag," Dielectric Analysis of Phamacutical Systems" British Library Cataloguing in Publication Data, (1995).
- [49] David Jiles," Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Published by Chapman and Hall (1991).
- [50] Nicola A. Spaldin," Magnetic Materials Fundamentals and Applications" 2thEd, University of California, Santa Barbara (2011)
- [51] محمد كامل عبد العزيز، " الكهرومغناطيسية" مركز البحوث كلية الهندسة – جامعة الملك سعود. 95-87 (2005)
- [52] د. غازي ياسين القيسي، " فيزياء الحالة الصلبة" دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة (2011).
- [53] مؤيد جبرائيل يوسف، " فيزياء الحالة الصلبة" التعليم العالي في الموصل 1989
- [54] Brian S. Mitchell," An Introduction to Materials Engineering and Science" Printed in the United States of America (2004)
- [55] د. كاظم احمد محمد، " الحرارة وخواص المادة" كلية التربية – جامعة الموصل، دار الكتب للطباعة والنشر-جامعة الموصل (1999).
- [56] William D. Callister, Jr," Materials Science and Engineering, An Introduction" 7th Ed. Printed in the United States of America (2007).
- [57] Alex Goldman,"MODREN FERRITE TECHNOLOGY"2thEd, Printed in the United States of America (2006).
- [58] J.M.D. Coey," Magnetic and Magnetic Materials", Cambridge (2010)

- [59] احمد حامد حبيب، " دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأوكسيد المغنيسيوم (MgO) النانوي المطعم بأيوني السيريوم والحديد المحضر كيميائيا" رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم-جامعة بغداد، 21-22 (2016).
- [60] عمار عيسى عباس، " دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للفرايت النانوي ذي التركيب المغزلي ($Ni_xCu_{0.2}Zn_{0.8-x}Fe_2O_4$) المحضر بطريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي" رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم-جامعة بغداد، 15-16 (2015).
- [61] J. Dantas," Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters", Materials Research, 16(3), 625-627 (2013).
- [62] G.S. Krinchik," Magneton-Optical Properties of Ferrites in the Infrared Region", Moscow State University, 40, 729-733 (1961).
- [63] Kajal K," Magnetic properties of Cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 312, 418-429 (2007).
- [64] Ogheneyunume Lghogbedheobi," Synthesis, characterization and applications of novel RF ferrites by low-temperature spin-spray deposition", MSc, Northeastern University, 2-3 (2011).
- [65] V. Ozgur," A comprehensive review of ZnO materials and devices", Journal of Applied Physics, 98, 041301 (2005).
- [66] E.Perez," Structural and magnetic properties of $NiFe_2O_4/SiO_2$ nanoparticles prepared by Sol-Gel combustion", Revista Mexicana de Fisica S, 58(2), 104-107 (2010).
- [67] Ibrahim F. Waheed," Synthesis of Nickel Ferrite $NiFe_2O_4$ Nanoparticles/PVA Composite and studying Its electric properties", Tikrit Journal of Pure Science, 21(6), 55-60 (2016).
- [68] J. F. Hocheplied," Nanostoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties" J. Phys. Chem. 104, 905-912 (2000).
- [69] N.H.Alwash," The effect of sintering time on the magnetic properties ($Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) for the syntheses" The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, Special Issne, 0, 499-511 (2009).

- [70] Martha Paradavi, " Microwave applications of soft ferrites" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 171-183 (2000).
- [71] S. H. Sulaiman, " Structural and Dielectric Investigations of AL-doped Nano Nickel Ferrite" MSc, University of Technology Department of Applied Sciences, 16-20 (2013).
- [72] Mitso Sugimoto, " The Past, Present, and Future of Ferrites" J. Am. Ceram. Soc, 82(2), 269-280 (1999).
- [73] A. Sulka, " Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel – type ferrite nanomaterials" Journal Front. Mater. Sci, 6(2), 128-141 (2012).
- [74] S.A. Khorrami, " The effect of molar ratio on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method" International Journal of Nano Dimension. 3(3), 191-197 (2013).
- [75] R.Sridhar, " Synthesis and Characerization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique" Journal Advance in Materials Physics and Chemistry, 2, 192-199 (2012).
- [76] E. Senturk, " RC Circuit and Conductivity Properties of Mn_{0.6}Co_{0.4}Fe₂O₄ Nanocomposite Synthesized by Hydrothermal Method" Journal of Alloys and Compounds. 578, 90-95 (2013).
- [77] Aurelija, " Sol-Gel Synthesis and Characterization of Selected Transition Metal Nano-Ferrites" MATERIALS SCIENCE (MEDZIAGOTYRA), 17(3), 302-307 (2011).
- [78] R.L. Johnson, " Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers" Msc, Iowa State, University, Ames, Iowa (2005)
- [79] T. Ferreira, " Image J User Guide" 8-12 (2012).
- [80] M. Santiago, " Introduction to x – ray Diffraction meter" University of Puerto Rico, 24-29 (2006).
- [81] "Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers" Agilent Technologies (2014).
- [82] د. إبراهيم محمد حسن، " القياسات الكهربائية" مطبعة جامعة الموصل 1985 .
- [83] T. Pandiyarajan, " Cr doping induced structural, phonon and excitonic properties of ZnO nanoparticles" J Nanopart Res, 14,:647 (2012).

- [84] Ram Kripal Sharma, " Mossbauer studies of Cr substituted bulk and nano Co – Zn ferrites" *Hyperfine Interact*, 165, 261-266 (2005).
- [85] Theyvaraju, " Tuning of energy gap and photoluminescence behavior of $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ nanostructure by Cr substitution" *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 3098-3107 (2017).
- [86] Ikhyunkim, " Influence of Cr-doping on the Structural and the Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Spin Coating" *Journal of the Korean Physical Society*, 64(1), 41-45 (2014).
- [87] Sonal Singhal, " Cation distribution and magnetic properties in chromium-substituted nickel ferrites prepared using aerosol route" *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 296-300, (2007).
- [88] Muhammed Javed Iqbal, " Effect of Cu-Cr Co-substitution on magnetic properties of nanocrystalline magnetism ferrite" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 1088-1094 (2012).
- [89] Asmaa A, " Enhancement of structural and electrical properties of nanoferrite materials" *J Mater Sci*, DOI 10.1007/s10854-017-7312-9, (2017).
- [90] S Anjum, " Role of Zn substitution on structural, magnetic and dielectric properties of Cu-Cr spinel ferrites" *Indian J Phys*, 869(8), 869-880 (2016).
- [91] S.M. Datange, " Electrical and magnetic properties of Cr^{+3} substitution nanocrystalline nickel ferrite" *J Applied Phys*, 106, 0239 4 (2009).
- [92] Kumar, " Magnetic, magnetocapacitance and dielectric properties of Cr doped bismuth ferrite nanoceramics" *Mater. Sci. Eng*, 176, 227-230 (2011).
- [93] S.A. Gad, " Preparation and Some Physical Properties of $Zn_{1-x}Cr_xO$ " *J Inorg Organomet Polym*, 25(5), 1077-1087 (2015)
- [94] Ritu Ran, " Influence of of temperature on the electric, dielectric and AC conductivity properties of nanocrystalline Zinc substituted Cobalt synthesized by solution combustion technique" *Appl. Phys.* 115, 1401-1407 (2014).

- [95] Warren B," Self – Propagating high-temperature synthesis of ferrites MFe_2O_4 (M= Mg, Ba, Co, Cu, Zn): reaction in an external magnetic field" J. Mater. Chem, 9, 2542-2552 (1999).
- [96] M Raghasudha," Magnetic properties of Cr-substituted Co-ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel autocombustion method" Journal of Nanostructure in Chemsitry, 3:63 (2013).

Summary

In this research, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with ($x= 0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65$ and 0.75) nanospinal ferrite have been synthesized by sol-gel auto-combustion method. The result nanopowder calcined at temperature of 850°C for 3 hours. Structural, electrical and magnetic properties of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ studied using XRD, SEM, EDS and LCR meter. XRD pattern of the prepared samples provides information about single-phase formation of spinal structure. All the peaks of XRD pattern are broad and do not contain any extra peaks other than the cubic spinal phase. The average crystallite size is about (32-27) nm which calculated by Debye-Scherrer formula, While the average crystallite size that calculated by Williamson – Hall method is about (35 – 33.6)nm. lattice constant decreases from (8.41 Å) to (8.28 Å) when Cr content increase. Surface area, bulk and theoretical of the prepared samples are increase with increasing Cr content. SEM technique shows the shape of grains and their homogeneity, the average grain size from SEM found to be in nanometer range; it was being equal to (36 nm). EDS technique shows a high purity of the prepared samples. Dielectric constant and dielectric loss factor are measured using LCR meter in the frequency range (5kHz -1MHz) at room temperature, they decrease with increasing frequency, and they increase when Cr content increased. AC conductivity increases with increasing both frequency and Cr concentration. D.C conductivity increases and D.C resistivity decreases when Cr content increase. Hysteresis loop of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was measured using B-H bridge, the hysteresis loop area observed decrease with increasing Cr content.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education & Scientific Research
University of Baghdad
College of Education for Pure Sciences Ibn Al-Haitham
Department of Physics



**Synthesis and Characterization of $\text{Cr}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Nano ferrite by Sol – Gel Auto-Combustion Method**

A thesis Submitted

To

***The council of College of Education for pure science,
University of Baghdad in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science in Physics***

By

Bassam Thaban Al-Azraq

B.Sc. In Physics Sciences 2014

Supervisor

Professor. Dr. Tariq A. Al-Dhahir

2018 A.D.

1439 A.H.