

## دراسة الخواص البنيوية والحرارية للفرايت - Co Zn باستخدام طريقتي IR و TG-DTA

الدكتور إبراهيم علي\*

الدكتور بدر الأعرج\*\*

(تاريخ الإيداع 26 / 9 / 2011. قُبل للنشر في 3 / 1 / 2012)

### □ ملخص □

حُضِر مسحوق الفرايت  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  حيث  $(x = 0.4)$  بالطريقة السيراميكية التقليدية، وبعد ذلك أُخذ طيف IR لهذه العينة في المجال  $(400-4000)\text{ cm}^{-1}$  وحددنا في هذا المجال ترددات اهتزاز المواقع الرباعية والثمانية في بنية الفرايت:  $580\text{ cm}^{-1}$ ،  $422\text{ cm}^{-1}$  و  $409\text{ cm}^{-1}$  على الترتيب. علاوة على ذلك، أُجري للعينة المخطط الحراري وفق طريقة TG-DTA، وذلك ضمن المجال الحراري  $(20-700)^\circ\text{C}$ ، ويبين هذا المخطط أنه لا يوجد فقدان بالوزن. وهذا يشير إلى أن العينة خالية من الرطوبة، بينما آثار التفاعلات الحرارية كانت ضعيفة الشدة. إضافة إلى ذلك، حددنا من المنحنى درجة حرارة كوري للعينة  $130^\circ\text{C}$ ، وكذلك المنطقة المغناطيسية الشاذة، ودرجة حرارة الكلسنة.

الكلمات المفتاحية: فرايت - CoZn، طيف IR، مخطط TG-DTA، مواقع ترددات الامتصاص

\* مدرس - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Study of Structural and Thermal Properties of Co Zn-Ferrite by means of IR and TG-DTA

Dr. Ibrahim Ali\*  
Dr. Badr Al-Araj\*\*

(Received 26 / 9 / 2011. Accepted 3 / 1 / 2012)

### □ ABSTRACT □

$\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite ( $x=0.4$ ) was prepared by a well-known double sintering process. However, the IR-spectrum was taken in the wavevector range  $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$ . This spectrum shows three main absorption bands: 580, 422 and  $409 \text{ cm}^{-1}$ . Moreover, the thermal gravimetric and differential thermal analyses TG-DTA reveal four principal endothermic peaks at 28, 130, 333 and  $653 \text{ }^\circ\text{C}$  within temperature range  $20 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The diagram reveals no weight loss, i.e., no sample moisture, while the thermal effects are slight. In addition, the Curie temperature was fixed at  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , the magnetic anomaly at  $333 \text{ }^\circ\text{C}$  and calcination temperature at  $653 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** CoZn-ferrite, IR spectra, TG-DTA diagram, absorbed bands.

---

\*Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*Professor, Department of Physics, Faculty of science , Tishreen University, Lattakia , Syria

## مقدمة:

الفرايت عبارة عن خليط من الأكاسيد المعدنية مع أكسيد الحديد ثلاثي التكافؤ كمكون أساسي، وله الصيغة الكيميائية الآتية:  $MOFe_2O_3$  حيث يمثل MO أكسيد معدن ثنائي التكافؤ.

ويتبلور الفرايت في ثلاثة أنواع:

• Spinel: ويرجع اسم Spinel إلى الفلز  $Mg Al_2 O_4$  الذي يطابق الصيغة  $Fe_3O_4 \equiv A B_2 O_4$ . وله بنية مكعبة صيغته  $M^{2+} Fe_2 O_4$

حيث: M: Fe, Mn, Mg, Ni, Zn, Cd, Co, Cu, Al

• Garnet: وله بنية مكعبة وصيغته  $Ln_3^{3+} Fe_3 O_{12}$

حيث: Ln: Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

• السداسي: وله بنية سداسية وصيغته  $M^{2+} Fe_{12} O_{19}$ .

ويتحكم التركيب الكيميائي لهذه الأنواع بالخواص البنوية والكهربائية والمغناطيسية وبالتالي اكتسبت عملية تحضير أنظمة الفرايت بخصائص محددة أهمية كبيرة لأنه توجد عدة طرق لتحضير الفرايت: الطريقة السيراميكية التقليدية، طريقة الترسيب، التفكك الحراري، طريقتي sol-gel و aero-gel. ونشير إلى أن وحدة الخلية في شبكة السبيل تحتوي على 32 أيون أكسجين حيث تشكل هذه الأيونات الكبيرة نسبياً شبكة مكعبة متمركزة الأوجه FCC [1] والتي يوجد فيها نوعان من المواقع المتداخلة: 64 موقعاً رباعياً وكل موقع رباعي مشغول محاط بأربع أيونات أكسجين ويرمز له بـ Tetrahedral-A، ويوجد 32 موقعاً ثمانية، وكل موقع مشغول محاط بست أيونات أكسجين، ويرمز له: Octahedral-B حيث A يمثل أيونات المعادن ثنائية التكافؤ، ويمثل B أيونات المعادن ثلاثية التكافؤ، لكن المواقع الرباعية يشغل منها 8 مواقع والمواقع الثمانية 16 موقعاً وبالتالي تحتوي وحدة الخلية على ثماني جزيئات من  $AB_2O_4$ . ويصنف سبيل استناداً إلى توزع الكاتيونات بين الموقعين إلى ثلاثة أنواع:

• السبيل العادي: تتواجد الكاتيونات A كلها في المواقع الرباعية وكاتيونات B في المواقع الثمانية ويكتب بالصيغة الآتية:  $A_{tet} [B_2]_{oct} O_4$ .

• السبيل المعكوس: في هذا النوع تتوزع كاتيونات B بالتساوي بين المواقع الثمانية والرباعية، بينما تتوزع كاتيونات A في المواقع الثمانية فقط ويكتب بالصيغة الآتية:



• السبيل المختلط: في هذا النوع تتوزع الكاتيونات بشكل عشوائي بين المواقع الرباعية والثمانية وتكتب الصيغة العامة له بالشكل الآتي:

$$(A_{1-x}^{p+} B_x^{q+}) [A_x^{q+} B_{2-x}^{q+}] O_4 ; 0 \leq x \leq 1$$

x=0 → Normal Spinel

x=1 → Inverse Spinel

تناسب المواقع الرباعية الأيونات التي نصف قطرها الأيوني يقع في المجال  $(0.58-0.67) \text{ \AA}$ ، بينما تشغل المواقع الثمانية الأيونات التي نصف قطرها يقع في المجال  $(0.70-0.75) \text{ \AA}$ . ويحتوي الجدول (1) على أنصاف الأقطار الأيونية لمكونات الفرايت المدروس.

الجدول(2): يحتوي نصف أقطار الأيونات الداخلة في تركيب الفرايت.

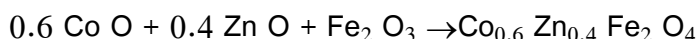
Cations	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>
Radius/ Å	0.72	0.75	0.74	0.63	0.64	1.38

### أهمية البحث وأهدافه:

تتم أهمية هذا العمل في تحديد مجال ترددات الامتصاص للفرايت المحضّر للأشعة تحت الحمراء IR ومن ثم تحديد ترددات الاهتزاز للمواقع الرباعية والثمانية. علاوة على ذلك، دراسة الاستقرار الحراري للعينة المحضرة في المجال  $^{\circ}\text{C}$  (20-700) باستخدام طريقة التحليل الحراري التفاضلي TG-TDA. ويستخدم فرايت CoZn كقوالب في المحولات والمحركات الكهربائية والمولدات. وتبين الدراسات أن هذا النوع من الفرايت يبدي طاقة منخفضة في مجال الحقول المغناطيسية المتغيرة.

### طرائق البحث و مواده:

حُضِر الفرايت  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  حيث  $x=0.4$  وذلك باستخدام الطريقة السيراميكية من مساحيق أكاسيد عالية النقاوة تصل إلى 99.99% من شركة Merck الألمانية وفق التفاعل الآتي:



وتحسب النسبة الوزنية المطلوبة للخليط من أي أكسيد باستخدام العلاقة الآتية [2, 3]:

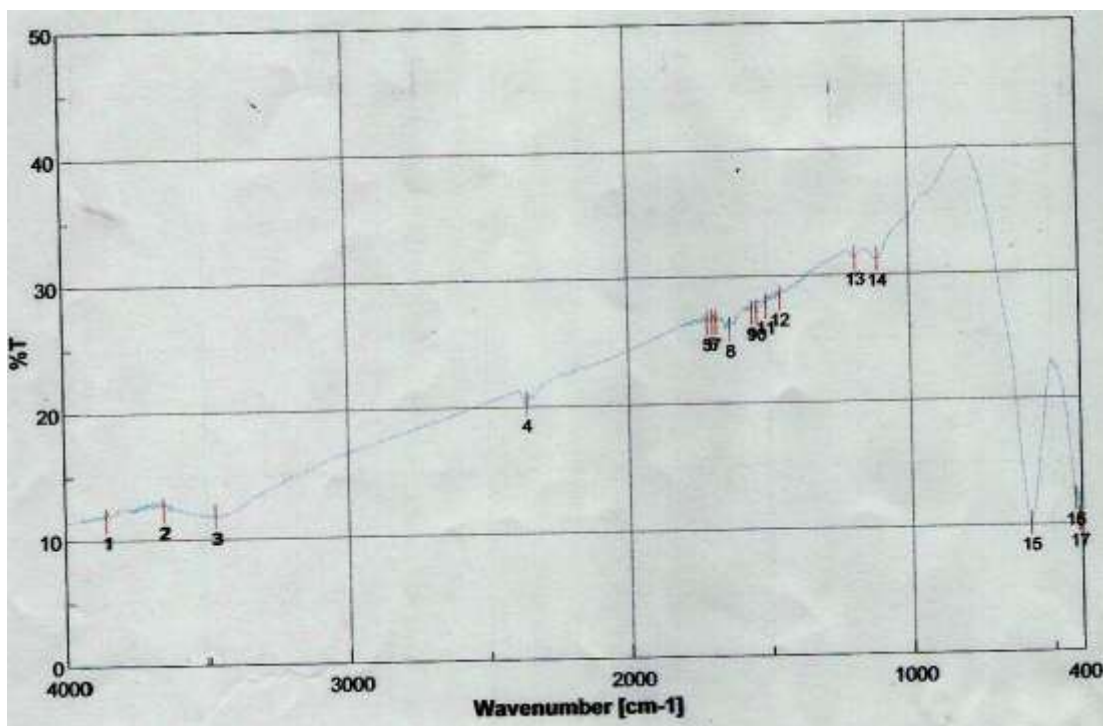
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للأوكسيد مضروباً بالنسبة المئوية المطلوبة}}{\text{مجموع الأوزان الجزيئية للأكاسيد المكوّنة للعينة}} = \text{وزن الأوكسيد } \%$$

تخلط هذه الأكاسيد في بوتقة خاصة ثم تطحن إلى درجة عالية من النعومة. وبعد ذلك يضاف الماء المقطر لهذا الخليط ومن ثم توضع البوتقة على خلط مغناطيسي لمدة أربع ساعات لنحصل على خلطة متجانسة. بعد ذلك تجفف هذه الخلطة وتطحن مرة ثانية، ويوضع المسحوق الناتج في مرمدة عند درجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  1200 لمدة أربع ساعات لكي نحصل على التبلور المتجانس ثم نتركه يبرد داخل الفرن إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل تبريد  $^{\circ}\text{C/h}$  80. بعد ذلك تخرج العينة من الفرن وتصبح جاهزة للدراسة المطلوبة.

لتحديد مواقع ترددات اهتزاز الفرايت خضعت العينة لأشعة IR في المجال الموجي  $\text{cm}^{-1}$  (400-4000)، وكذلك أُجري للعينة التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA لاختبار الاستقرار الحراري في المجال  $^{\circ}\text{C}$  (20-700) وذلك في المخبر المركزي لكلية العلوم-جامعة تشرين.

### النتائج والمناقشة:

• طيف IR: أخذ طيف IR للعينة  $\text{Co}_{0.6} \text{ Zn}_{0.4} \text{ Fe}_2 \text{ O}_4$  باستخدام مقياس الطيف Jasco نوع FT/IR- 460 PLUS . الذي يعمل ضمن المجال  $\text{cm}^{-1}$  (400-4000). والشكل (1) يبين طيف IR لهذه العينة:



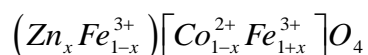
الشكل (1): طيف IR للعينة المدروسة

يتميز الفرايت العادي بأربع ترددات اهتزازية رئيسية تقع ضمن المجال  $(200-1000) \text{ cm}^{-1}$  [4] . ويحتوي الجدول (2) على قيم الترددات الاهتزازية المميزة للمواقع الرباعية والثمانية المستخلصة من الطيف مع النسبة المئوية للنفوذية.

الجدول (2) : قيم ترددات الاهتزازات للفرايت مع قيم النفوذية الموافقة لكل تردد.

$\text{Co}_{0.6} \text{Zn}_{0.4} \text{Fe}_2 \text{O}_4$					
$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	$T_1\%$	$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$	$T_2\%$	$\nu_3 / \text{cm}^{-1}$	$T_3\%$
580.47	10.16	422.33	12.05	409.80	10.37

و يخضع توزيع الكاتيونات في فرايت CoZn الى الصيغة التالية [5]:

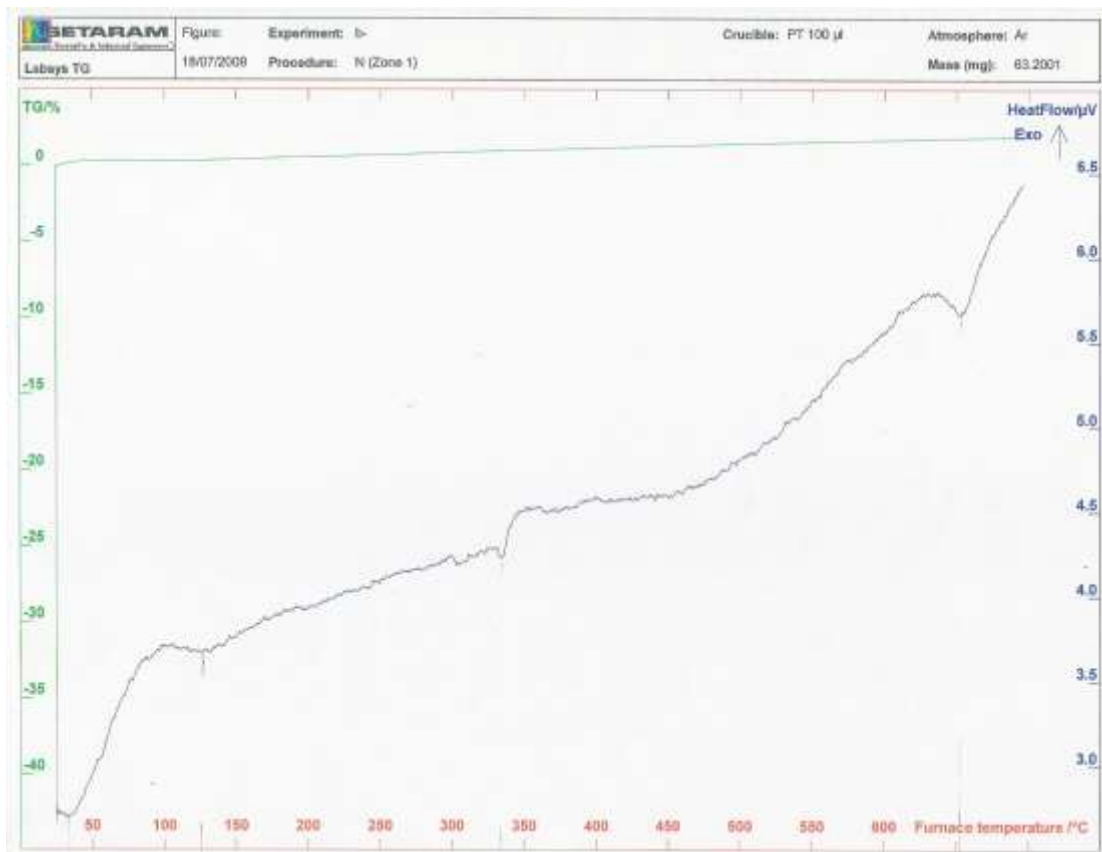


تكون مناطق الترددات العالية  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  حساسة لتغيرات الرابطة بين الأوكسجين والأيونات في المواقع الرباعية والثمانية وتظهر ترددات الاهتزاز دائماً في المجالين  $(540-600) \text{ cm}^{-1}$  للمواقع الرباعية و  $(400-450) \text{ cm}^{-1}$  للمواقع الثمانية، لكن الترددات الأقل من  $400 \text{ cm}^{-1}$  لم نستطع أخذها بسبب ميزات الجهاز. نلاحظ من الشكل (1) أن تردد الاهتزاز المركزي  $580.47 \text{ cm}^{-1}$  يُعزى إلى الرابطة  $(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})_{\text{tet}}$  بينما الترددين  $409.80 \text{ cm}^{-1}$  و  $422.33 \text{ cm}^{-1}$  يعزيان إلى تغيرات الرابطة  $(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})_{\text{oct}}$  في المواقع الثمانية حيث انحناء الرابطة يغير من طولها، وشد الرابطة يغير من الزاوية بين الروابط في المجموعة الثمانية [6].

إن انزياح أيونات  $Fe^{3+}$  من مواضعها الأصلية يغير استتالة الرابطة ( $Fe^{3+}-O^{2-}$ ) ونقلها والتي بدورها تغير عصابات امتصاص IR [7]. و لقد أشار باحثون إلى أن خط اهتزاز المجموعة الرباعية أعلى من خط اهتزاز المجموعة الثمانية ويعزى ذلك إلى قصر طول رابطة المجموعة الرباعية [8]. أما وجود الترددات الأخرى في طيف IR فيعزى إلى اهتزازات المجموعات الوظيفية C-H ; C-N ; C=C ; C=N ; N-H [9 , 10]. وهذه الترددات تقع خارج ترددات الفرايت.

### \*\* التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA

أجري التحليل الحراري التفاضلي للعينة  $Co_{0.6} Zn_{0.4} Fe_2 O_4$  باستخدام جهاز Setaram نوع Labsys-TG في جو غاز الأرجون حيث أخذنا وزناً من العينة قدره 62.2 mg ووضع في بوتقة من البلاتين سعتها 100  $\mu$ l. ثم أخذنا منحنى فقد الوزن %TG ومنحنى تدفق الحرارة DTA في المجال الحراري  $^{\circ}C$  (20-700) بمعدل تسخين قدره  $10^{\circ}C/min$ . يبين الشكل (2) منحنى فقد الوزن %TG ومنحنى التدفق الحراري مقدراً بـ  $\mu V$ .

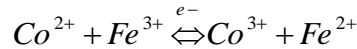


الشكل (2): منحنى فقد الوزن والتدفق الحراري للعينة المدروسة

نستنتج من هذا المخطط ما يلي:

- 1- لا يوجد فقد بالوزن، وهذا يشير إلى أن العينة خالية من الرطوبة.
- 2- وجود أربع آثار حرارية ماصة في منحنى DTA في أثناء تسخين العينة في المجال الحراري المذكور أعلاه.

من المعروف أن الفرايت شبه ناقل و يتم التوصيل الكهربائي بالأيونين:  
آلية المناطق والشوائب - وآلية القفز عند درجة حرارة الغرفة. ويتم القفز في المواقع الثمانية وفق الآلية الآتية:



يقع الأثر الحراري الأول في المجال  $^{\circ}C (20-50)$  و له قيمة مركزية عند الدرجة  $^{\circ}C 28$  ويعزى هذا الأثر إلى آلية النقل بالقفز في الفرايت المدروس. أما الأثر الحراري الثاني فيقع في المجال  $^{\circ}C (100-150)$  وله قيمة مركزية عند الدرجة  $^{\circ}C 130$  ويعزى هذا الأثر إلى الانتقال من طور المغنطة الحديدية إلى طور المغنطة الطردية (درجة حرارة كوري)، بينما يقع الأثر الحراري الثالث في المجال  $^{\circ}C (325-350)$  وله قيمة مركزية عند الدرجة  $^{\circ}C 333$  ويحتمل أن يرجع هذا الأثر إلى التغيرات الشاذة المغناطيسية بسبب مفعول Jahn-Teller، أما الأثر الحراري الرابع فيقع في المجال  $^{\circ}C (600-700)$  وله قيمة مركزية عند الدرجة  $^{\circ}C 653$  ويعزى إلى عملية الكلسنة وإعادة ترتيب بعض جسيمات الفرايت.

في وحدة الخلية للفرايت المدروس يمكن استبدال أيونات  $Zn^{2+}$  بأيونات  $Co^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  حيث لهم أنصاف أقطار أيونية متقاربة، بينما تتبادل أيونات  $Co^{3+}$  المواقع مع أيونات  $Fe^{3+}$  وبالتالي تتوسع المواقع الثمانية بزيادة تركيز أيونات  $Fe^{3+}$ .

### الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من هذا العمل النقاط الآتية :

- 1-تهتز المواقع الرباعية والمواقع الثمانية في الفرايت المدروس بين  $cm^{-1} (400-600)$  كما تشير المراجع الخاصة بدراسة أطياف IR لأنواع مختلفة من الفرايت.
- 2-الفرايت المحضر خال من الرطوبة لأنه لم نلاحظ في مخطط TG أي فقدان بالوزن.
- 3-وجود أربعة آثار حرارية ماصة في مخطط DTA تعزى إلى آلية النقل بالقفز وانتقال الطور المغناطيسي، والمفاعيل المغناطيسية الشاذة وإلى عملية التبلور وإعادة الترتيب لبعض جسيمات الفرايت.
- 4-آثار التفاعلات الحرارية الماصة ضعيفة إلى حد ما ويمكننا القول إن العينة شبه مستقرة حرارياً ضمن المجال المدروس.

## المراجع:

- [1] Mah Rukh Siddiquash, - Effect of Doping of Various Metal cations on Structural, Electrical and Magnetic Properties of Nano -cobalt Ferrites. Dissertation submitted to the Quaid – i- Azam Uni. Islamabad, 2008, 5.
- [2] Misbah-Ul-Islam, - magnetic and electrical properties of ferrite. A thesis submitted to Bahauddin Zakariya Uni., Pakistan, 2001, 47.
- [3] Mazhar Uddin Rana, - cation distribution and magnetic properties of ferrites. A thesis submitted to Bahauddin Zakariya Uni., Pakistan, 1998, 51.
- [4] Marykutty Thomas and K.C.George, 2009- Infrared and Magnetic Study of Nanophase, vol.47, 2009, 81-86.
- [5] Sirighal, Sonal, 2010- J. of Electromagnetic Analysis and Applications.
- [6] Abo El Ata A.M., Attia S.M., El Kony D., Hal-Hamada A., - spectral, initial magnetic permeability and transport studies of LiCo-ferrite, J. of MMM, 2005, 28-36.
- [7] Ladgaonkar B.P., Kolekar C.B., Vainganker A.S., - Bull. Mater. Sci., vol.25, p.351.
- [8] Pardeep A., Chandrasekaran G., 2006- FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nanoparticles of  $MgFe_2O_4$ , Mater. Letters, vol.60, 2002, 371-374.
- [9] Mccarthy P.A., Huang J., yang S., & Wang H., - Langmuir, 2002, 182-159
- [10] Roza Abdul-Razag Al-Aqar, - synthesis, characterization and conductivity evaluation of same new hetro cyclic polymers, M.Sc Thesis, Basrah University, 2003, 59