

## دراسة الخصائص الضوئية للفرايت- $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$ باستخدام تقنيات IR , Vis/UV

الدكتور محمد حطبي\*

الدكتور بدر الأعرج\*\*

(تاريخ الإيداع 24 / 4 / 2012. قُبل للنشر في 16 / 9 / 2012)

### □ ملخص □

حُضِر مسحوق الفرايت  $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$ ، حيث  $(x = 0.5)$  بالطريقة السيراميكية التقليدية ثنائية التلبيد، وحصلنا على طيف IR لهذه العينة في المجال  $(400-1000) \text{ cm}^{-1}$ ، ثم حددنا ضمن هذا المجال، ترددات اهتزاز المواقع الرباعية، والمواقع الثمانية، في بنية الفرايت، وقرينة الانكسار، ومعامل التوهين. وكذلك حصلنا على طيف الامتصاص والانعكاس في المجال  $(200 - 800) \text{ nm}$  الخاص بالضوء المرئي وفوق البنفسجي علاوة على ذلك تم تعيين الطول الموجي من طيفي الامتصاص والانعكاس، الذي تحصل عنده كلتا الظاهرتين، كذلك حددت طاقة الفجوة الضوئية، عند درجة حرارة الغرفة.

الكلمات المفتاحية: فرايت- CuSb؛ طيف IR؛ طيف UV/Vis؛ حزم الامتصاص؛ طاقة الفجوة الضوئية.

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

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

## Investigation of Optical Properties of $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$ -Ferrite Using IR and Vis/UV techniques

Dr. Mohamad Halabi\*  
Dr. Badr Al-Araj\*\*

(Received 24 / 4 / 2012. Accepted 16 / 9 / 2012)

### □ ABSTRACT □

$Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$  powder Ferrite (where  $x=0.5$ ) was prepared by a well-known conventional ceramic double sintering method. Then, the IR-spectrum for this sample was taken in the range  $(400-1000) \text{ cm}^{-1}$ . The vibration band frequencies of the tetrahedral and octahedral sites in the structure of Ferrite, refractive index and attenuation coefficient were determined. In addition, the absorption and reflection spectra were taken in the range  $(200 - 800) \text{ nm}$  by means of Vis/UV spectrophotometer from which the wave length at both phenomena was extracted. Furthermore, the optical gap energy of sample was found at room temperature.

**Keywords:** CuSb-ferrite; IR spectra; UV/Vis spectra; absorption bands; optical gap energy.

---

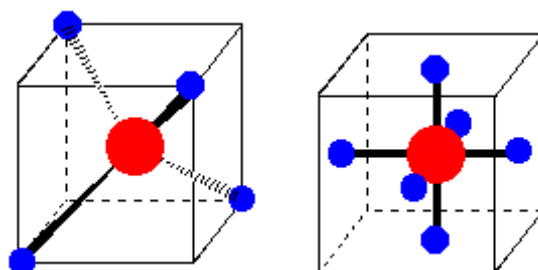
\* Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\* 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 له، وينبغي ألا تقل نسبته عن 57%، لكي تتشكل بنية الفرايت، وصيغته العامة:  $MOFe_2O_3$  حيث يمثل MO أكسيد معدن ثنائي التكافؤ.

وتلعب عملية تحضير أنظمة الفرايت دوراً هاماً، بتحديد خصائصه البنيوية والكهربائية والمغناطيسية والضوئية [1]. وتحتوي بنية السبينل فرايت على موقعين رئيسيين هما: الموقع الرباعي: حيث إن كل موقع رباعي في الشبكة يكون محاطاً بأربعة أيونات أكسجين، ويرمز له بـ A – Tetrahedral، والموقع الثماني، ويكون هذا الموقع محاطاً بستة أيونات أكسجين ويرمز له بـ B – Octahedral (الشكل 1).



شكل (1): يوضح الموقع الرباعي والموقع الثماني في شبكة الفرايت.

ويصنف السبينل استناداً إلى توزع الكاتيونات بين الموقعين إلى ثلاثة أنواع:

- السبينل العادي: تشغل كاتيونات A المواقع الرباعية فقط، وكاتيونات B المواقع الثمانية، وله الصيغة الآتية:  $(A^{2+})_{tet}[B_2^{3+}]_{oct}O_4^{2-}$ .
- السبينل المعكوس: في هذا النوع تتوزع كاتيونات B بالتساوي بين المواقع الثمانية والرباعية، بينما تتوزع كاتيونات A في المواقع الثمانية فقط، وله الصيغة الآتية:  $(B^{3+})_{tet}[A^{2+}, B^{3+}]_{oct}O_4^{2-}$ .
- السبينل المختلط: في هذا النوع تتوزع الكاتيونات بشكل عشوائي بين المواقع الرباعية والثمانية وله الصيغة الآتية:

$$(A_x^{2+}, B_{1-x}^{3+})_{tet}[A_{1-x}^{2+}, B_{1+x}^{3+}]_{oct}O_4^{2-}; 0 \leq x \leq 1$$

x=0 → Normal Spinel

x=1 → Inverse Spinel

توجد دراسات عديدة حول الفرايت  $CuFe_2O_4$ ، لكونه يتصف بخواص كهربائية ومغناطيسية، وبالتالي تطبيقات تكنولوجية هامة. على سبيل المثال: أقراص التسجيل، قوالب المحولات، مجسات لبعض الغازات ومجسات رطوبة [2, 3]. وبيّنت بعض الدراسات أن فرايت النحاس له بنية السبينل المعكوس [3]. وفي هذا العمل تمت إثباتة هذا الفرايت بنسبة محددة من عنصر الأنتيموان، بهدف تحويله إلى سبينل مختلط، ومن ثم دراسة خواصه الضوئية. ويحتوي الجدول (1) على أنصاف الأقطار الأيونية لمكونات الفرايت [4].

جدول (1): يحتوي على أنصاف أقطار الأيونات الداخلة في تركيب الفرايت.

Cations	Cu+	Cu2+	Sb3+	Fe2+	Fe3+	O2-
Radius/ Å	0.96	0.42	0.92	0.75	0.64	1.38

### طيف IR

يتميز طيف IR لشبكة الفرايت بأربعة أنماط اهتزاز رئيسة هي: ترددي اهتزاز الموقع الرباعي والموقع الثماني (اهتزاز رابطة أيون معدن - أيون الأوكسجين)، تردد اهتزاز أيون معدني ثنائي التكافؤ مع الأوكسجين، وتردد الاهتزاز الحراري للشبكة البلورية.

وتظهر حزم الامتصاص في طيف IR بسبب اهتزاز أيون الأوكسجين مع الكاتيون المرتبط به في وحدة الخلية. تستخدم أطيف IR للكشف عن إتمام عملية تشكّل الفرايت (وجود المواقع الرباعية والثمانية)، بعد تحضيره، وعن توزع الكاتيونات في البلورة، والتشوهات التي يمكن أن تحصل في بنية الفرايت [5]. ويعتمد تردد الاهتزاز  $\bar{\nu}$  على كتلة الكاتيون، وعلى المسافة الفاصلة بين الكاتيون والأوكسجين، وعلى ثابت قوة الترابط [ 5 , 6 ]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{M_x M_y / (M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

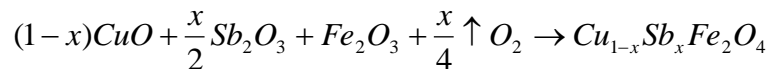
حيث إن: c سرعة الضوء في الخلاء و f ثابت قوة الرابطة، الذي تبلغ قيمته بالنسبة إلى الرابطة الأحادية تقريباً  $f_s = 5 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ ، بينما تبلغ قيمة ثابت قوة الرابطة الثنائية fd وقيمة ثابت قوة الرابطة الثلاثية ft مرتين قيمة ثابت وقوة الرابطة الأحادية ثلاث مرات [ 6].

### أهمية البحث وأهدافه:

تكمّن أهمية هذا العمل، في تحديد مجال ترددات الامتصاص للفرايت المحضّر للأشعة تحت الحمراء IR، ومن ثم تحديد ترددات الاهتزاز للمواقع الرباعية، والثمانية، وقرينة الانكسار، ومعامل توهين الفرايت المحضّر، علاوة على ذلك، تحديد المجال الضوئي الذي يحصل عنده الامتصاص والانعكاس، وطاقة الفجوة الضوئية (طاقة العصابة المحظورة) من طيف الامتصاص أو الانعكاس.

### طرائق البحث و موادّه:

حضّرت عينة الفرايت  $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$  حيث  $x = 0.5$  في جمهورية مصر العربية باستخدام الطريقة السيراميكية من مساحيق أكاسيد عالية النقاوة 99.99% من شركة Merck الألمانية وفق التفاعل الآتي:



ويتم حساب وزن كل أكسيد يدخل في الخليط باستخدام العلاقة الآتية:

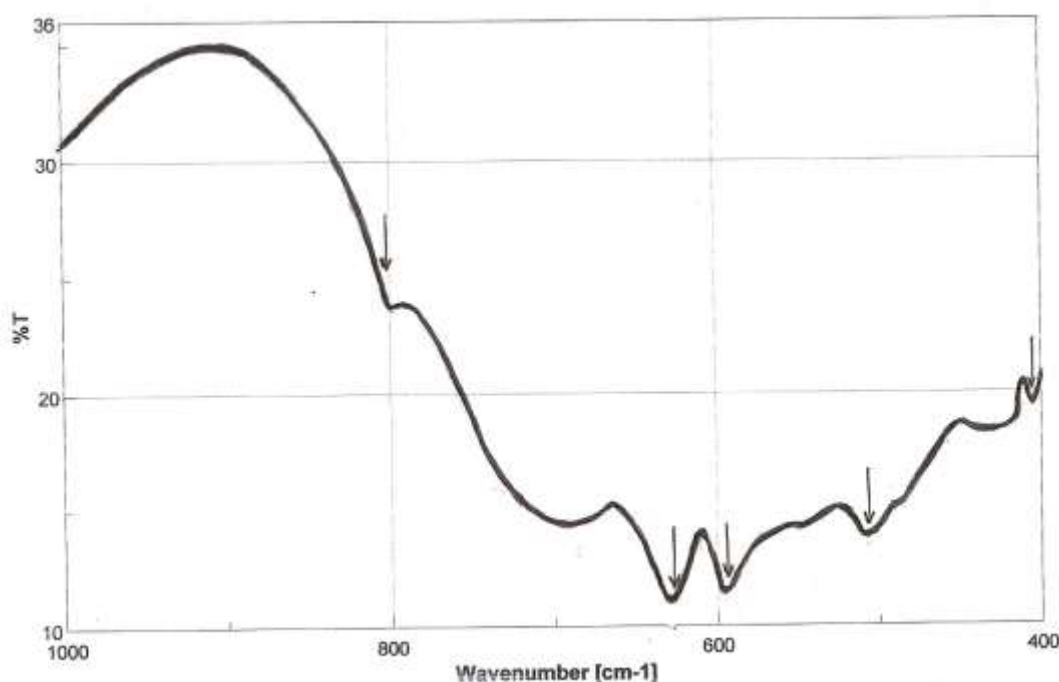
$$W.\text{of oxide (g)} = \frac{MW.\text{of oxide} \times x \times W.\text{of sample}}{MW.\text{of sample}}$$

حيث W الوزن المطلوب بالغرام، MW الوزن المولي، x التركيز.

تمزج مساحيق الأكاسيد الثلاثة في بوتقة خاصة ثم تطحن بشكل جيد. ثم يضاف إلى هذا المزيج الماء المقطر، بعد ذلك، ويهدف الحصول على خليط متجانس، نضع البوتقة مع محتوياتها على خلاط مغناطيسي ولمدة أربع ساعات. بعد ذلك، يجفف هذا الخليط ببطء من خلال وضعه على سخان كهربائي وبعد انتهاء عملية التجفيف يطحن مرة ثانية، ويوضع المسحوق الناتج عن عملية الطحن في مرمدة، عند درجة حرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  لمدة أربع ساعات، وذلك بهدف الوصول إلى حالة التبلور المتجانس، ثم ندع المسحوق يبرد داخل الفرن إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل  $80^{\circ}\text{C}$  / h، تُخرج بعد ذلك العينة من داخل الفرن، وتكون عندئذ جاهزة للدراسة ولإجراء القياسات المطلوبة عليها. من أجل تحديد مواقع ترددات اهتزاز الفرايت والامتصاصية وعامل الانعكاس أخضعت العينة لأشعة IR  $(400-1000)\text{ cm}^{-1}$ ، وللأشعة فوق البنفسجية وللضوء المرئي ضمن المجال  $(200 - 800)\text{ nm}$ .

### النتائج والمناقشة:

• **طيف IR:** من أجل تسجيل طيف IR، تم مزج بمسحوق العينة، بمسحوق بروميد البوتاسيوم KBr، بنسبة (1:200) وزناً، وللحصول على شفافية مناسبة. حصلنا على طيف IR للعينة  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  باستخدام مقياس الطيف Jasco نوع FT-IR-460PLU، الموجود في المخبر المركزي لكلية العلوم- جامعة تشرين، الذي يعمل ضمن المجال  $(400-4000)\text{ cm}^{-1}$  عند درجة حرارة الغرفة. يبين الشكل (2) طيف IR لهذه العينة:



شكل (2): طيف IR للعينة المدروسة في المدى الترددي  $(400-1000)\text{ cm}^{-1}$ .

تزدوننا قراءة طيف IR بالمعلومات التالية: مواقع حزم الامتصاص، النفوذية %T، والامتصاصية A، معامل التوهين  $\alpha$ ، و قرينة الانكسار n وفق العلاقات التالية:

$$A = \log(1/\%T) \quad (2)$$

$$\alpha = 4\pi\bar{\nu}A \quad (3)$$

$$n = \left( \frac{100 - \%T}{\%T} \right)^{1/2} \quad (4)$$

ويحتوي الجدول (2) على قيم المقادير المستخلصة من طيف العينة.

جدول(2) : قيم ترددات الاهتزاز لمواقع الفرايت، النفوذية، ومعامل الامتصاص والتوهين، وقرينة الانكسار.

Nr	$\bar{\nu} (cm^{-1})$	T%	A	n	$\alpha \times 10^3 (cm^{-1})$
1	800.00	23.75	0.6243	1.7918	6.2730
2	628.68	10.98	0.9594	2.8473	7.5756
3	593.968	11.38	0.9438	2.7905	7.0414
4	554.434	14.25	0.8462	2.4531	5.8927
5	425.92	18.50	0.7328	2.0989	3.9200
6	403.70	19.25	0.7155	2.0481	3.6280

نلاحظ من الطيف السابق أن هناك ست قمم امتصاص في طيف IR، وهذا يتفق مع ماورد في المرجع [7] وضمن المجال المطبق.

نلاحظ أيضاً من هذا الشكل وضمن المجال  $cm^{-1}$  (400–800) حزمتي امتصاص رئيسيتين في المجالين  $cm^{-1}$  (800 – 554) و  $cm^{-1}$  (445 – 403)، وتعزى هاتان الحزمتان إلى اهتزاز الرابطة معدن – أوكسجين في الموقعين الرباعي (M-O)tetra، والثماني (M-O)octa، على الترتيب.

يبين الجدول (3) قيم اهتزاز المواقع الرباعية والثمانية لبعض عينات من الفرايت:

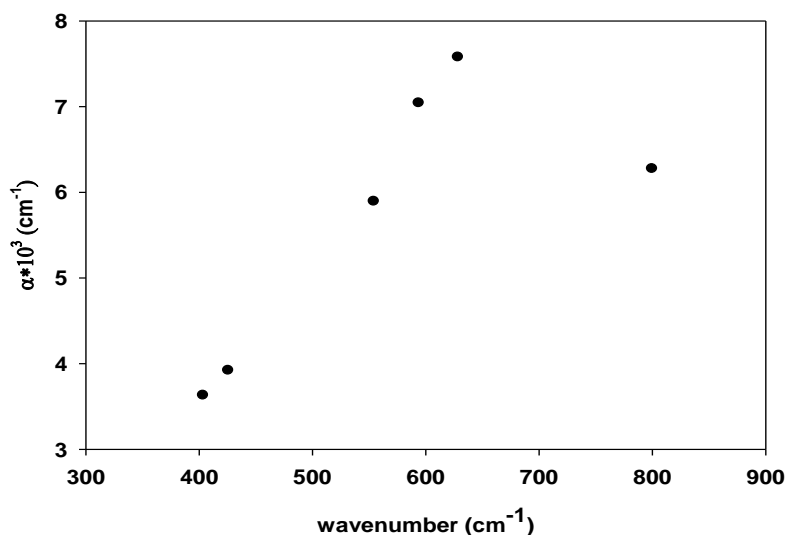
جدول (3) : يحتوي على بعض قيم ترددات اهتزاز المواقع الرباعية والثمانية لعينات من الفرايت.

Vibrations	$\bar{\nu}_{tet} (cm^{-1})$	$\bar{\nu}_{oct} (cm^{-1})$	Ref.
Ferrites			
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	568	404	[3]
Cu <sub>0.4</sub> Sb <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	542.48	410.42	[7]
CuZn-ferrite	568 - 536	394	[8]
LiMg-ferrite	565	418	[9]
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	555.20	419.00	[10]
Mg <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	600.00	425.0	[11]

نلاحظ من الجدول (3) أن ترددات المواقع الرباعية والثمانية حساسة جداً للتأثيرات المتبادلة ما بين أيون المعدن – وأيون الأوكسجين [12,13].

وبسبب ميزات الجهاز الذي يبدأ العمل من التردد  $400 \text{ cm}^{-1}$  لم نتمكن من إجراء قياس تردد اهتزاز الشبكة عند تردد أقل من  $(400) \text{ cm}^{-1}$  [14].

يبين الشكل (3) معامل التوهين ، بدلالة العدد الموجي ، وضمن مجال متوافق مع مواقع اهتزاز الفرايت.



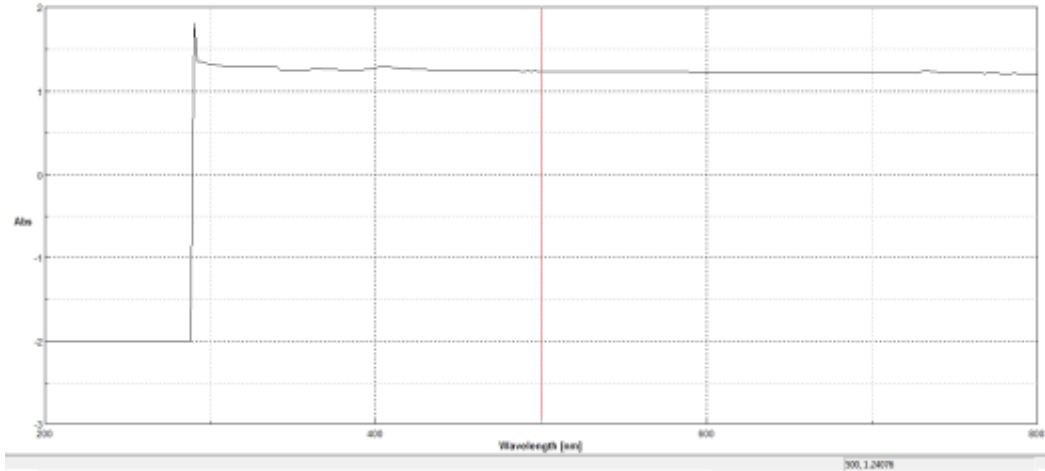
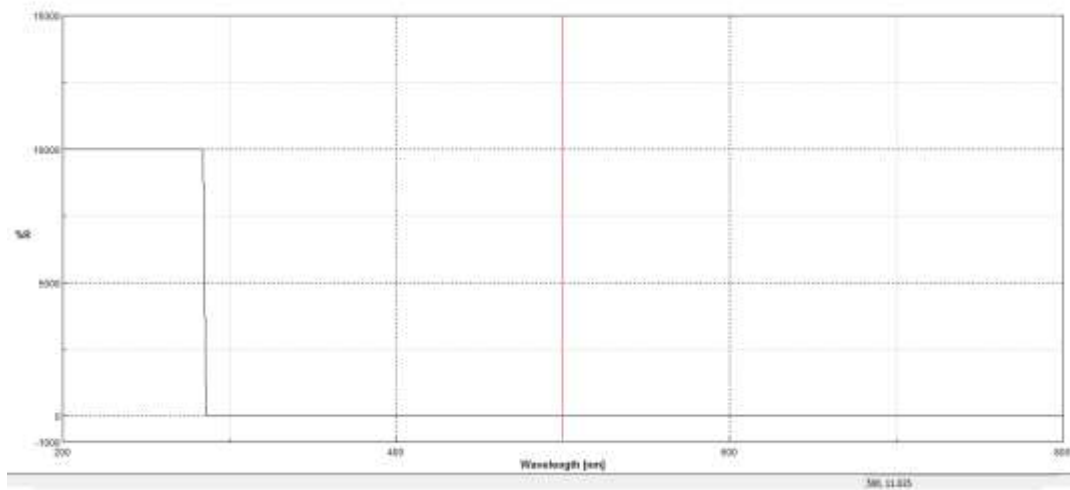
شكل (3) : الربط بين معامل التوهين والعدد الموجي.

نلاحظ من هذا الشكل أن معامل التوهين يزداد بزيادة العدد الموجي للمواقع الرباعية والثمانية ، ويعزى التردد ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) إلى اهتزاز الرابطة  $(\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-})_{\text{tetra}}$  [13].

#### • طيف UV/Vis

حصلنا على طيف UV/Vis للعينة المدروسة بواسطة جهاز spectrophotometer الذي يعمل في المجال 200 – 800 nm والموجود في كلية الزراعة – قسم الأغذية – جامعة تشرين.

يؤدي الامتصاص الضوئي في المجال المرئي ، والمجال فوق البنفسجي ، إلى تغيير التوزيع الإلكتروني في السويات الجزيئية، والكترونات قطاع التكافؤ في الجسم الصلب. يظهر الشكلان 4 و 5 طيف امتصاص العينة وانعكاسها على الترتيب. نلاحظ من طيف الامتصاص أن العينة تبدي امتصاصية ضعيفة ، بمعدل 1.25 في المجال المرئي، وهذا يتفق مع أن المواد اللاعضوية ضعيفة الامتصاص للضوء المرئي [14,15]. يحصل الامتصاص في المجال فوق البنفسجي عند طول امتصاص  $\lambda=290 \text{ nm}$  ، الذي يوافق طاقة فجوة ضوئية تقريبية قدرها:  $E_g = hc/\lambda = 4.28 \text{ eV}$  ، وامتصاصية  $A=1.81$  ، وبالتالي نفوذية  $T=1.5\%$ . وقد ذكر في المراجع [18,19]، أن طاقة الفجوة الضوئية للمركب  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  هي:  $E_g=2.75 \text{ eV}$  ،  $E_g=2.21 \text{ eV}$  على الترتيب. ونعزو الفرق بين القيمة التي حصلنا عليها ، وهذه القيم إلى عملية الاشابة بالأنتيمون، وإلى الشوائب التي يمكن أن تدخل إلى المركب في أثناء التحضير [16, 17]. ويتوافق طول موجة الامتصاص أو الانعكاس هذا ، تقريباً، مع انتقال إلكترون التكافؤ في الحديد  ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5 = 284.33 \text{ eV}$ :  $(\text{Ar}) 3d^6 4s^2$ :  $\text{Fe}^{26}$ . بينما يشير طيف الانعكاس إلى أن عامل الانعكاس في المجال (200 – 290)nm يبلغ 100%.

الشكل (4) : طيف امتصاص الفرايت  $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$ الشكل (5) : طيف انعكاس الفرايت  $Cu_{1-x}Sb_xFe_2O_4$ 

### الاستنتاجات والتوصيات:

- نستنتج من هذا العمل النقاط الآتية :
- 1- تهتز المواقع الرباعية والمواقع الثمانية في الفرايت المدروس بين  $400-1100\text{ cm}^{-1}$  كما تشير المراجع الخاصة بدراسة أطيف IR إلى أنواع مختلفة من الفرايت.
  - 2- توجد علاقة خطية بين معامل التوهين والعدد الموجي في المواقع الرباعية و الثمانية.
  - 3- يحصل الامتصاص والانعكاس، عند الطول الموجي  $\lambda = 290\text{ nm}$ .
  - 4- تبلغ طاقة الفجوة الضوئية للمركب المدروس  $E_g = 4.28\text{ eV}$  عند درجة حرارة الغرفة مما يشير إلى أن المركب عازل.
  - 5- تتأرجح قيمة قرينة الانكسار للعينة المدروسة بين القيمتين  $1.79 - 2.84$ .



## 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] Xu Zuo, Aria Yang, Carmine Vittori and Vincent G., computation study of copper ferrite, J. of Appl. Phys., 2006, 0.99, 0.8M909.
- [3] Zhipeng Sun, Lang Liu, Dian Zeng Jia, Weiyin Pan, simple synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as gas-sensing materials, Sensors and Actuators B 125, 2007 ,144-148.
- [4] Gisbert Grossmann et al., Struktur und Bindung-atome und Moleküle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985 , 167
- [5] Dawoud H. et al., a structural study of CuZn-ferrite by infrared spectra, J.Al-Aqsa Unv.,10, 2006 , 247-262.
- [6] Robert M., Silverstein, Francis X. Webster, spectrometric identification of organic compounds, sixth edition, John Wiley & Sons, Inc., State University of New York, 1998.
- [7] Dhana R. et al., Graphical traits about VHTM in the light of FTIR studies on Zn & Sb substituted Cu ferrites, International Journal of Engineering Science and Technology, vol.3, 2011 ,8069-8075
- [8] Marykutty Thomas and K.C.George, Infrared and Magnetic Study of Nanophase, vol.47, 2009, 81-86.
- [9] Shaikh A.M., Jadhav S.A., Watawe S.C., Chougule B.K., infrared spectral studies of Zn – substituted Li—Mg ferrites, Materials Letters, 2000,192-196.
- [10] Modi K.B., Gajera J.D., Pandya M.P., Vora H.G., Joshi H.H., far- infrared spectral studies of Mg and Al co-substituted Li ferrite, Pramana J. of Physics, V.62, No.5, 2004, 1173-1180.
- [11] Sujata Sumant Khot, Neelam Sunil Shinde, Bhimrao Ladgaonkar, B.B. Kale and Shringant Chintamani Watawe, effect of temperature of synthesis on X- ray, IR properties of Mg-Zn ferrites prepared by oxalate Co- precipitation method, IJAET, 2011 ,422-429.
- [12] Tigau N., Ciupina V., Prodan G., Rusu G. I., Gheorghies C., Casile E., Structure and Optical Properties of Thermally Vacuum Evaporated  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  thin films, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol.6, 2004 ,449-457
- [13] 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, p.28-36.
- [14] Kleint W. , Spektroskopische Experimente, Leipzig, p. 35
- [15] Pardeep A., Chandrasekaran G., 2006- FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nanoparticles of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , Mater.Letters, vol.60, 1985 , p.371-374.
- [16] Wu K.H., Ting T.H., Liand M.C., Ho D., sol-gel auto-combustion synthesis of  $\text{SiO}_2$  – doped NiZn ferrite by using various fuels, J.of MMM, vol.66, 2000 , 178-180.
- [17] F. Shahbaz Tehrani, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani, R. Hosseini Akbarnejad, S. Gholipour, structural, magnetic, and optical properties of zinc- and copper substituted nickel ferrite nanocrystals, Tehran, 2011, 19938.
- [18] Radhesham Rai, Kavita, Seema Sharma, Swapna S. Nair, Manuel Almeida Valente, Andrei L. Kholkin, Nikolai A. Sobolev, study of structural and ferromagnetic properties of pure and Cd doped copper ferrite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.72, 2001 , 862-868
- [19] Xiaogu Huang, Jiao Chen, Jing Zhang , Lixi Wang, Qiti Zhang, A new microwave absorber based on antimony doped tin oxide and ferrite composite with excellent electromagnetic match, Journal of Alloys and Compound , vol.506, 2010 , 347 – 350.