

## دراسة توزيع الأيونات الموجبة في الفرايت $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ باستخدام ESR

الدكتور بدر الأعرج\*

(تاريخ الإيداع 22 / 8 / 2013. قُبِلَ للنشر في 16 / 2 / 2014)

### □ ملخص □

تم في هذا العمل تسجيل إشارة التجاوب الإلكتروني السبيني ESR للفرايت  $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}$  عند درجة حرارة الغرفة. وحددت قيمة العزم المغناطيسي التجريبية بواسطة حساب الشدة التكاملية لهذه الإشارة وموضع القمة العظمى، وطبقت بعض العلاقات النظرية لتحديد قيم العزم المغناطيسي للفرايت المدروس. بعد ذلك، حدد توزيع الأيونات الموجبة بين المواقع الرباعية والمواقع الثمانية في بنية الفرايت من قيم العزم المغناطيسي.

علاوة على ذلك، حدد زمن حياة السوية الطاقية بالقيمة  $1.38 \times 10^{-10}$  sec.

**الكلمات المفتاحية:** التجاوب الإلكتروني السبيني؛ العزم المغناطيسي؛ الشدة التكاملية؛ توزيع الأيونات الموجبة.

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

## Studying the cation distribution in the $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}$ –ferrite using ESR

Dr. Badr al- Aaraj\*

(Received 22 / 8 / 2013. Accepted 16 / 2 /2014)

### □ ABSTRACT □

The ESR signal of the  $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite system was recorded at room temperature. The experimental magnetic moment value was estimated by means of integrated intensity of ESR signal and its maximum position. It has been used some theoretical relations were used to estimate the values of magnetic moment of the studied ferrite.

The cation distributions between tetrahedral and octahedral sites were established from the values of magnetic moment. In addition, the lifetime of energy level was determined.

**Keywords:** electron spin resonance; magnetic moment; integrated intensity; cation distribution.

---

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

**مقدمة:**

توجد طرائق عديدة لتحديد توزع الأيونات الموجبة بين المواقع الرباعية والمواقع الثمانية في بنية الفرايت إلى جانب تقانة ESR منها: مطيافية مسباور، حيود أشعة - X، NMR، ودورة البطء المغناطيسية. وتلعب عملية التوزع هذه دوراً هاماً في تحديد خصائص المادة الفرايتية (الكهربائية، والمغناطيسية والضوئية...).

من المعروف أن طيوف التجاوب الإلكتروني تظهر عند كافة حالات المواد التي تتميز ذراتها بإلكترونات غير مقترنة (unpaired electrons) أو عدد ذري فردي [1]:

- الذرات أو الأيونات التي طبقاتها الإلكترونية الداخلية غير ممتلئة (أيونات العناصر الانتقالية).
- الذرات والجزيئات التي لها عدد إلكتروني فردي (H, NO).
- الجذور الحرة (radicals) التي تتميز بإلكترونات غير مقترنة.
- النواقل وأشباه النواقل.
- الفراغات الحاصلة في بنية الجسم الصلب.

**خطوط طيف ESR:**

تتم قياسات ESR عادة إما عن طريق المسح بالتحريض المغناطيسي B عند تردد مكروي ثابت  $\nu$  أو عن طريق المسح بالتردد عند حقل مغناطيسي ثابت. ويعتمد موضع خط ESR على النسبة  $B/\nu$ . ويمكننا الحصول على معلومات حول البيئة المحيطة بالأيون البلوري بواسطة عرض وشكل خط امتصاص إشارة ESR. ويعتمد عرض وشكل هذه الإشارة على العوامل الآتية:

1. توزع حجم حبيبات المادة المدروسة.
2. عامل الانيزوتروبية والمسامية البلورية [2].

لتفسير طيوف ESR يستخدم مؤثر Spin - Hamilton. وهو عبارة عن كثير حدود من مركبات مؤثر السبين الإلكتروني S ومركبات السبين النووي I:

$$H = H_0 + H_S = H_0 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + A \vec{I} \cdot \vec{S} + H_{cf} + H_Z \quad (1)$$

يمثل الحد الأول هاملتون الذرة الحرة، والحد الثاني ترابط spin-orbit، والحد الثالث التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي للإلكترون غير المقترن مع العزم المغناطيسي للنواة ذات السبين  $I \neq 0$ ، والحد الرابع هاملتون الحقل البلوري الذي يعبر عن التأثير المتبادل الكهربائي بين الأيون البارامغناطيسي وشحنات الذرات المجاورة له (تأثير الرابطة الكيميائية) بينما يعبر الحد الخامس عن حد زيمان. وبالنسبة إلى المركبات الفرايتية يبقى حد زيمان السبيني هو البارز والفعال وبالتالي تصبح طاقة السوية الإلكترونية كما يأتي:

$$E = E_0 + g\mu_B B_z m_S \quad (2)$$

إذا طبق على النوى  $I \neq 0$  حقل مغناطيسي خارجي فإنه توجد قواعد بسيطة لإيجاد عدد الخطوط الطيفية المنشطرة والشدات النسبية لها.

يوجد في طيف ESR من خلال تفاعل سبين الإلكترون مع سبين نواة ما  $I_1$ ،  $(2I_1+1)$  مركبة من الخطوط الثانوية، وكل مركبة تنشطر مرة ثانية بفعل نواة مجاورة سبينيها  $I_2$  إلى  $(2I_2+1)$  مركبة، وبالتالي نحصل على عدد الخطوط المنشطرة الكلية M (التعددية multiplicity) عند تفاعل n نواة [3,4]:

$$M = \prod_{i=1}^n (2I_i + 1) \quad (3)$$

حالات خاصة:

1. إذا كانت جميع النوى  $n$  المتفاعلة متكافئة، أي لها نفس السبين  $I$  ونفس ثابت الترابط فإن عدد

المركبات المنشطرة هي :

$$M = 2nI + 1 \quad (4)$$

وتصبح هذه العلاقة من أجل البروتونات التي سبينها  $I = 1/2$  كما يأتي:

$$M = n + 1 \quad (5)$$

2. إذا كانت جميع النوى  $n$  المتفاعلة لها نفس السبين ولكن بثوابت ترابط مختلفة فإن عدد المركبات

المنشطرة:

$$M = (2I + 1)^n \quad (6)$$

وتصبح من أجل البروتونات كما يأتي:

$$M = 2^n \quad (7)$$

3. لتكن  $i$  مجموعة مراكز تواجد النوى في الجزيئة، و  $n_i$  عدد النوى المتكافئة ضمن هذه المجموعة ،

فإن عدد الخطوط المنشطرة:

$$M = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1) \dots (2n_iI + 1) \quad (8)$$

تساهم كل مجموعة مراكز نوى في انشطار الخطوط، وتساهم المجموعة الثانية في انشطار كل خط سابق من

المجموعة الأولى وبالشدة النسبية نفسها.

شدة إشارة ESR:

ونحصل على شدة الخطوط الطيفية النسبية للخطوط المنشطرة من مثلث باسكال التي تمثل عناصره عوامل

المعادلة ذات الحدين:

$$\text{Binomial} = (a+b)^n \quad (9)$$

جدول (1): يتضمن مثلث باسكال لشدة الخطوط الطيفية النسبية،  $M$  التعددية،  $n$  عدد النوى المتكافئة ، العلاقات (5,9).

spin	n	M	relative intensity
1/2	1	2	1:1
	2	3	1:2:1
	3	4	1:3:3:1
	4	5	1:4:6:4:1
	5	6	1:5:10:10:5:1

على سبيل المثال، إذا وجدت نواتان متكافئتان فإن عدد الخطوط تكون ثلاثية: خطان بالشدة نفسها والخط

الثالث بضعفهما .

يبين الشكل (1) أنماط الإشارات الممكن تسجيلها بواسطة مطياف ESR . والغاية من المشتق الأول والثاني

الحصول على قدرة فصل أفضل للنقاط القصوى في إشارة امتصاص ESR حيث نحصل على موضع القمة العظمى

للامتصاص من نقطة تقاطع منحنى القدرة الممتصة مع محور B عندما  $dP/dB=0$  ، ونحصل من المسافة الأفقية قمة - قمة على عرض نصف القمة العظمى  $\Delta B_{p-to-p}$  والمسافة الشاقولية على الشدة العظمى. ويعطى معدل القدرة الممتصة من قبل جملة سبينات أيونات العينة بتابعة حقل التحريض المغناطيسي B بالعلاقة الآتية [3]:

$$\frac{dP}{dB} = \frac{d}{dB} \left\{ \frac{a \cdot \Delta B}{4[(B - B_0)^2 + (\Delta B)^2]} + \frac{a \cdot \Delta B}{4[(B - B_0)^2 - (\Delta B)^2]} \right\} \quad (10)$$

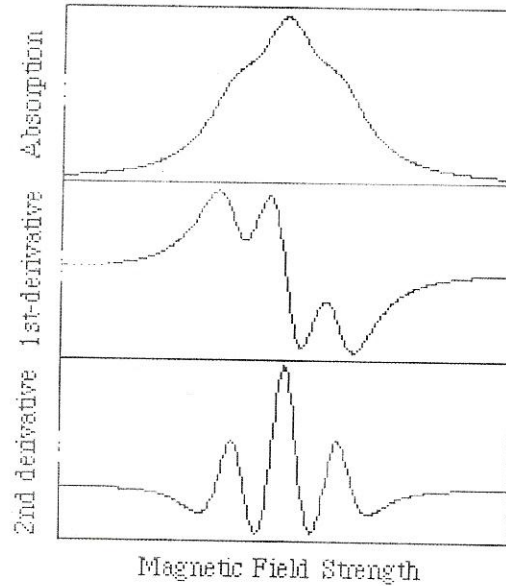
$$P = \left\{ \frac{a \cdot \Delta B}{4[(B - B_0)^2 + (\Delta B)^2]} + \frac{a \cdot \Delta B}{4[(B - B_0)^2 - (\Delta B)^2]} \right\} \quad (11)$$

وتعطى القدرة العظمى الممتصة  $P_{max}$  بالعلاقة :

$$P_{max} = \frac{2N}{\hbar k T} \cdot B_0^2 \cdot \Delta B_{1/2} \cdot \mu^3 \quad (12)$$

حيث a ارتفاع اشارة الامتصاص،  $B_0$  حقل التجاوب المغناطيسي،  $\Delta B$  عرض القمة العظمى عند المنتصف أي  $\Delta B = 2\Delta B_{1/2}$ .

من أجل Curie Spins فإن الحد الأدنى لعدد السبينات عند درجة حرارة الغرفة وعرض حزمة 1G يكون  $N=10^{10}$  [5]،  $\mu$  العزم المغناطيسي، k ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة المطلقة.



شكل (1): أنماط الإشارة المسجلة بمطياف ESR

### أهمية البحث وأهدافه:

بعد تحضير المادة الفرايتية ينبغي تحديد بارامترات المغناطيسية منها: العزم المغناطيسي الذي يدخل في إيجاد شدة التمثغظ لهذه المادة، وبالتالي تكمن أهمية هذا البحث في تحديد العزم المغناطيسي لمادة الفرايت تجريبيا بواسطة التجاوب الإلكتروني السبيني، ونظريا باستخدام بعض العلاقات الخاصة بذلك ومن ثم تحديد توزع الأيونات في بنية

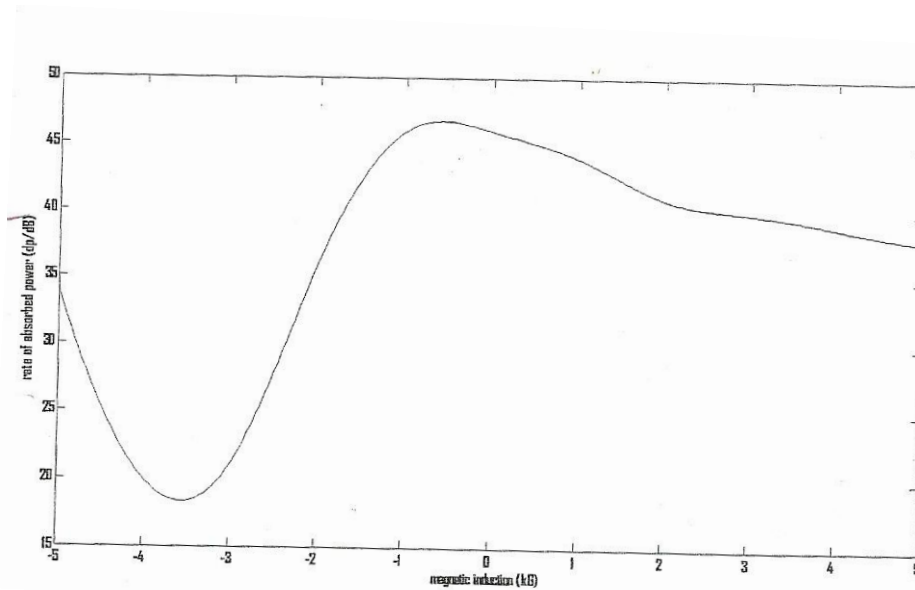
الفرايت في المواقع الرباعية والمواقع الثمانية التي يتميز بها فرايت سبينل. وتأتي أهمية هذا النوع من الفرايت بأنه سهل التمعنط وبالتالي يستخدم في تخزين الطاقة المغناطيسية وتحويلها إلى أشكال موجية متناوبة (جيبية، نبضية، مربعة ..) حسب دارة الأجهزة الإلكترونية المستخدمة.

### طرائق البحث ومواده:

حضر مسحوق عينة الفرايت  $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  باستخدام الطريقة السيراميكية التقليدية وذلك بخلط أكاسيد المعادن المكونة للعينة. وتم تلييد العينة بجو من الهواء عند الدرجة  $1150^{\circ}C$  لمدة أربع ساعات ثم تركت العينة داخل الفرن تبرد ببطئ إلى درجة حرارة الغرفة في مخبر فيزياء الجوامد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة طنطا - جمهورية مصر العربية - شباط 2010 في مهمة بحث علمي.

وباستخدام مطياف (ESR spectrometer) نوع JSE- Fe 2XG Jeol الموجود في جامعة طنطا أخذت النتائج كما يأتي: وضعت كمية من مسحوق العينة 1mg في الحجرة المناسبة للجهاز بوساطة أنبوبة اسطوانية من الكوارتز. بعد ذلك، طبق على العينة المسح بالتحريض المغناطيسي في المجال  $\pm 5kG$  المناسب للتجاوب حيث شرطي التجاوب  $\nu_0 = 9.3GHz$  ;  $B_0 = 3300G$ .

سجل طيف ESR وفق نمط المشتق الأول لشدة الامتصاص مقابل حقل التحريض المغناطيسي شكل (2). وتمت دراسة الطيف في قسم الفيزياء - جامعة تشرين خلال الأشهر الأربعة الماضية من العام الحالي.



شكل (2): معدل القدرة الممتصة من قبل العينة بتابعية حقل التحريض المغناطيسي المطبق.

### النتائج والمناقشة:

تمت عملية المطابقة بين القيم التجريبية لإشارة الامتصاص الشكل (3) وقيم العلاقة النظرية (11) وذلك بإدخال القيم المناسبة للمقادير  $B_0$  ,  $a$  ,  $\Delta B_{1/2}$  التي تجعل الانحراف المعياري  $\delta^2=18.66$  بين القيم التجريبية والقيم النظرية أصغر ما يمكن:

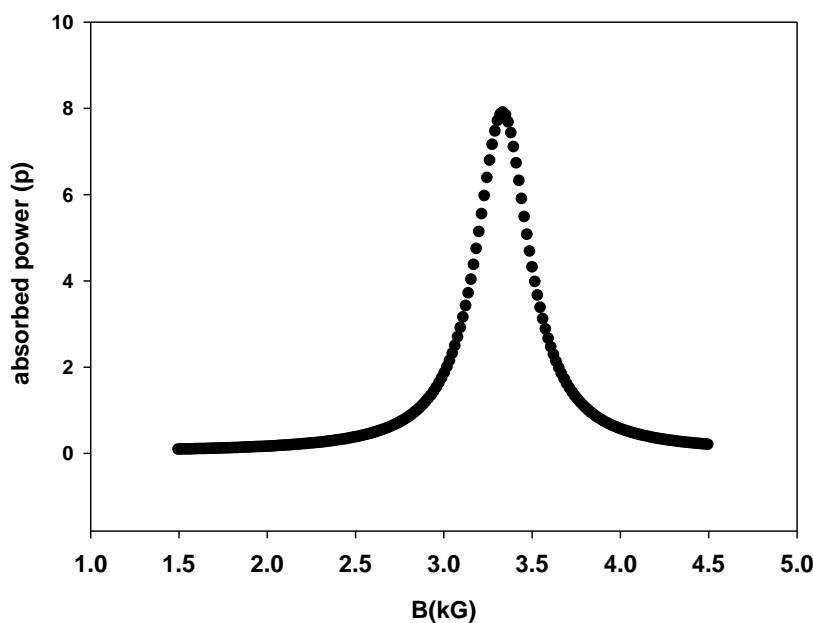
$$\delta^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (B_N^{\text{exp}} - B_N^{\text{th}})^2 \quad (13)$$

وأدت عملية المطابقة (Fitting) إلى القيم المدونة في الجدول (2):

جدول (2): يحتوي على سعة الإشارة ESR، ونصف عرضها عند منتصف القمة العظمى، وشدة حقل التجاوب المغناطيسي .

parameters	a (a.u)	$\Delta B_{1/2}$ (kG)	$B_0$ (kG)	P=area (a.u)
P-absorption curve	7.89	0.183	3.33	4.53

بيّن الشكل (3) إشارة الامتصاص من قبل الجملة السبينية للعينة المدروسة.



شكل (3): القدرة الممتصة بتابعة حقل المسح المغناطيسي ( إشارة الامتصاص).

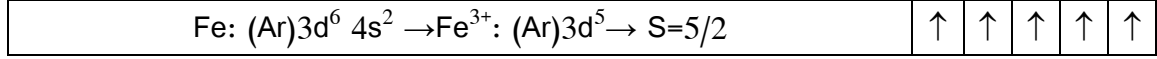
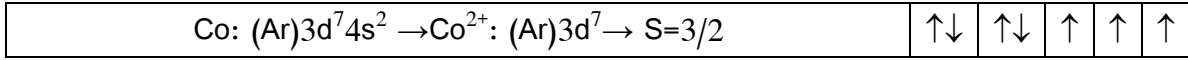
وتعطي مساحة إشارة الامتصاص الشكل (3) وفق منحني لورنتس بالعلاقة:

$$P \equiv \text{area} = \pi \cdot a \cdot \Delta B_{1/2} \quad (14)$$

العزم المغناطيسي للعينة:

إن تفاعلات التبادل بين أيونات المواقع الرباعية A وأيونات المواقع الثمانية B في الفرايت هي المسؤولة عن الترتيب المغناطيسي داخل الشبكة البلورية الفرعية التي تؤدي بدورها إلى اصطاف عزم أيونات المواقع A بشكل معاكس لاصطاف عزم أيونات المواقع B حيث بنية هذا الفرايت سيبل مختلط واقعة بين سيبل الكوبالت المعكوس وسيبل الزنك العادي [6,5,1].

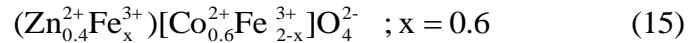
من المعروف أن توزيع الإلكترونات في أيونات الكوبالت الثنائي وأيونات الحديد الثلاثي كما يأتي حيث تشير الأسهم إلى اتجاهات السبينات:



العزم المغناطيسي الصافي للعينة  $\mu_{net}$ :

بيّنت بعض الدراسات [8,7] أن أيونات الكوبالت تشغل المواقع الثمانية في بنية الفرايت إلى جانب أيونات الحديد .

من جهة أخرى، إن العينة المدروسة هي من نوع سبينل مختلط [9,10]، أي أن أيونات الحديد الثلاثية تتوزع بين المواقع الرباعية والمواقع الثمانية وفق الصيغة (15) حيث أيونات الزنك والأوكسجين لهما عزوم مغناطيسية مهمة لأنهما من نوع ديامغناطيسية.



$$\mu_{net} = \mu_{(B)} - \mu_{(A)} = (0.6 \times 3/2 + 1.4 \times 5/2)\mu_B - (0.6 \times 5/2)\mu_B = 2.9\mu_B$$

حساب العزم المغناطيسي للعينة من أجل  $x=0.6$ , [7]:

$$\mu_{theo} = (5.8 - x)\mu_B = 5.2\mu_B \quad (16)$$

حساب العزم المغناطيسي من القيم التجريبية : لإيجاد ذلك ننطلق من العلاقتين (12,17) كما يأتي:

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0; S \approx 3.36; B_0 = 0.33T$$

$$\mu_{ESR} = \gamma \cdot S = \gamma \hbar \sqrt{S(S+1)} = 6.74\mu_B \quad (17)$$

باستخدام العلاقة (12) عند درجة حرارة الغرفة، والقيمة  $P_{max}=4.53$  نجد:  $\mu_{ESR} \approx 1\mu_B$ . ويرجع السبب في صغر هذه القيمة بالمقارنة مع القيم الأخرى إلى درجة التوافق بالمطابقة بين القيم التجريبية والقيم النظرية في تحديد قيمة القدرة الممتصة P .

من جهة أخرى، أشار المرجع [4] إلى قيمة العزم المغناطيسي  $\mu_{ex} = 4.49\mu_B$  المحسوبة من العلاقة التجريبية الآتية :

$$\mu_{ex} = \frac{MW \cdot M_s}{5585 \cdot D} \quad (18)$$

حيث MW الوزن الجزيئي للعينة،  $M_s$  تمغنط الإشباع، D الكثافة الحجمية للعينة.

وتم إيجاد الدليل x في الصيغة (15) لتوزيع الأيونات الموجبة بأخذ متوسط القيم المحسوبة للعزوم المغناطيسية

$$\bar{\mu} = 4.07\mu_B$$

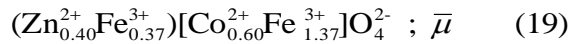
$$\bar{\mu} = \mu_{(B)} - \mu_{(A)} \Rightarrow$$

$$4.07\mu_B = (2 - x) \times 5/2\mu_B + 0.6 \times 3/2\mu_B - x \times 5/2\mu_B$$

$$\Rightarrow x = 0.37$$



وتتطلب القيمة النظرية والتجريبية أن يكون توزيع الأيونات الموجبة في المواقع الرباعية والثمانية وفق الصيغ الآتية للعينة المدروسة [11,12].



نلاحظ من صيغة التوزيع (19) وجود 3% نقص في العزم المغناطيسي في المواقع الثمانية، 23% في المواقع الرباعية مما يشير إلى تحوّل جزء من أيون الحديد الثلاثي إلى أيون ثنائي بين الموقعين. تحديد زمن حياة السوية الطاقية: تتضمن إشارة امتصاص ESR معاملين أساسيين هما (موضع وعرض الإشارة) [13,14,15]:

ويحدد زمن حياة السوية الطاقية بوساطة نصف عرض الإشارة ومبدأ الشك للانتقال بين سويتين طاقتين كما يأتي:

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (a - 20)$$

$$\Delta E_{1/2} \cdot t \geq \hbar / 2 \quad (b - 20)$$

$$\Delta E_{1/2} = h\Delta\nu_{1/2} = g \cdot \mu_B \cdot \Delta B_{1/2} \quad (c - 20)$$

من أجل  $g=2.242$  للفرايت المدروس نجد زمن حياة السوية  $t = 1.38 \times 10^{-10}$  sec.

### الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من هذا العمل النقاط الآتية:

- تم تحديد معاملات إشارة الامتصاص (الارتفاع - نصف عرض القمة العظمى - حقل التجاوب المغناطيسي) من عملية المطابقة باستخدام برنامج sigmaplot.
- حددت قيمة العزم المغناطيسي للفرايت  $Co_{0.6}Zn_{0.4}$  عن طريق إيجاد المساحة التكاملية تحت إشارة الامتصاص ESR وموضع القمة العظمى وبلغت  $1\mu_B$ ,  $6.74\mu_B$  على الترتيب.
- حدد متوسط قيم العزم المغناطيسي  $\bar{\mu} = 4.07\mu_B$ .
- حدد زمن حياة السوية الطاقية بالقيمة  $1.38 \times 10^{-10}$  sec.
- نستنتج من هذه الدراسة أن هذا النوع من الفرايت يبدي خصائص مغناطيسية تعتمد على التركيب الكيميائي (composition)، وعلى توزيع الأيونات الموجبة في الموقعين الثماني والرباعي في بنية الفرايت حيث يلعب هذا التوزيع دوراً هاماً في تعديل الخصائص المغناطيسية.
- كما أن هذا النوع من الفرايت له شدة تمغنت (عزوم مغناطيسية) واستقرارية في المجال الترددي GHz المطبق.

• ونوصي عند استخدام عينة مرجعية بتركيز  $C_{st}$  معروف تحديد تركيز الإلكترونات غير المقترنة  $C_x$  التي تساهم في محصلة العزوم المغناطيسية وذلك بعد تسجيل الشدة التكاملية للعينة المدروسة  $N_x$  والشدة التكاملية للعينة

$$N_{st} \text{ وفق العلاقة: } C_x = \frac{N_x \cdot C_{st}}{N_{st}}, [3]$$

## المراجع:

- [1] Weissmantel Ch., Hamann C., 1981- Grundlagen der Festkoeperphysik, VFB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin-Deutschland, p.678.
- [2] Hemedat O.M., 2002- electron spin resonance and cation distribution studies of the CoZnMn- ferrite system, Journal of MMM 251, 50-60.
- [3] Autorenkollektiv, 1974- Analytikum, VFB Deutscher Verlag fuer Grund stoff industrie, Leipzig-Deutschland, p.304.
- [4] ناصر إسماعيل، 2013 – تحديد طاقة السويات المنشطرة النووية للمركب  $\text{NH}_3\text{SO}_3$ ، مجلة بحوث جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية.
- [5] Akther Hossain A.K.M., Khirul Kabir K., Seki M., Kawai T., Tabata H., 2007 – structural AC and DC magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 1933 -1939.
- [6] Hemedat O.M., 2004- structural and magnetic properties of CoZnMn – ferrite, Turk J Phys 28, 121-132.
- [7] Hemedat O.M., Abs El-Ati M.I., 2001- spectral studies of CoZn-ferrite at different soaking times, materials letters 51, 42-47.
- [8] Shaikh A.M., 2010-(1-x)  $\text{SrTiO}_3$ + (x)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  composites, M.Sci. thesis, Tanta Uni., Egypt, p.10-14.
- [9] Nalla Somaiah, Tanjore V. Jayaraman, P.A. Joy, Dibakar Das, 2012 – magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped Co- ferrite, Journal of MMM, 324, 2286-2291.
- [10] Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira, et., 2006- investigation of sintered CoZn – ferrite synthesized by co precipitation at different temperatures, Materials Research, vol.9, N0.3, 257-262.
- [11] Martha Pardavi- Horvath, 2000 – microwave applications of soft ferrites, Journal of MMM, 215-216, 171-183.
- [12] Magda M.B.El-Sehly, 2008- modification on structural and physical properties of rare earth elements substituted ferrites for industrial applications, M.Sci. thesis, Tanta Uni., Egypt, p.142.
- [13] Sally M.D., 2007- effect of substitution of transition elements ions on physical properties of same ferrites, M.Sci. Thesis, Tanta Uni., Egypt, p.86.
- [14] Manfred von Ardenne, Gerhard Musiol, Siegfried Reball, 1989- Effekte der Physik und ihre Anwendungen, VFB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig-Deutschland, p.146.
- [15] Atomic and Nuclear Physics, 2010 – determining the magnetic field as a function of the resonance frequency, Leybold physics leaflets, Germany 6.2.