مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (1) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (1) 2007

دراسة الخواص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)

الدكتور محمد هاني حلبي*

(تاريخ الإيداع 25 / 4 / 2006. قُبِل للنشر في 2007/2/19)

□ الملخّص □

ضُغط مركب أ كسيد النيكل (NiO)على هيئة قرص وحُرق لمدة ساعتين داخل فرن كهربائي عند درجة حرارة ($1200^{0}C$). تتناول هذه الدراسة قياس كل من المقاومة النوعية وثابت العزل الكهربائي والناقلية الحرارية والجهد الكهروحراري. لاحظنا من المنحني المعبر عن سلوك المقاومة النوعية مع درجة الحرارة وجود ثلاث قيم لطاقة التنشيط (Eg). أيضًا تزايد الناقلية الحرارية وثابت العزل الكهربائي مع ازدياد درجة الحرارة. تأتي أهمية مركب أكسيد النيكل (NiO)من تطبيقاته العديدة وأهمها استخدامه كمجس لتقدير كمية الحرارة.

كلمات مفتاحية: أكسيد النيكل، ثابت العزل الكهربائي، الجهد الكهروحراري، المقاومة النوعية.

تمت القياسات التجريبية لهذا البحث في جمهورية مصر العربية – جامعة طنطا – قسم الفيزياء عام 2006.

* مدرس في كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (1) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (1) 2007

Studying the Physical Properties of Nickel Oxide (NiO)

Dr. Mohamad Halabi*

(Received 25 / 4 / 2006. Accepted 19/2/2007)

□ ABSTRACT □

Nickel oxide was pressed into disc, and burned at **(**$1200^{0}C$**)** inside electric furnace for two hours. This study shows the measurement of the electric resistivity, dielectric constant, thermal conductivity and pyro-electric voltage.

We noticed three activation energies (Eg.) appeared. With the temperature behaviour of resistivity, the thermal conductivity and the dielectric constant increased as the temperature increases.

The importance of (NiO) compound can be used as a sensor for detecting the amount of heats.

KEYWORDS: Nickel oxide, Dielectric constant, Pyro-electric voltage and resistivity.

The measurements were done in Department of Physics, Tanta University, Egypt in 2006.

*Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

المقدمة:

ترتبط الخواص الفيزيائية لمركب الفرايت بشكل عام بعدة عوامل منها طريقة تحضير العينة ودرجة الحرارة التي يتم عندها حرق العينة داخل الفرن الكهربائي بالإضافة إلى زمن بقاء العينة داخل الفرن والذي يدعى زمن حرق العينة.

تعمل هذه العوامل مجتمعة على تحديد كيفية توزع أيونات النيكل(Ni^{+}) بالنسبة لأيونات الأوكسجين(O^{-}).

إذا تخيلنا أن أيونات الأوكسجين (O^{-}) لها شكل كرات موزعة على عدة طبقات، وبين هذه الكرات فرجات مختلفة القياس وهي تتسع للأيونات المعدنية الموجودة في المركب.

نلاحظ أن هناك نوعين من الفرجات: النوع الأول ويتميز بإحاطة أربع أيونات من الأوكسجين للأيون المعدني بينما يحاط الأيون المعدني في النوع الثاني ستّ أيونات أوكسجين، تكون مواقع النوع الأول والتي تدعى بالمواقع رباعية السطوح مشغولة بأيونات ثنائية التكافؤ بينما مواقع النوع الثاني وندعوها بالمواقع ثمانية السطوح تكون مشغولة بأيونات ثلاثية التكافؤ، وقد تبين أن أيون النيكل الثنائي التكافؤ(Ni^{+2}) يفضل شغل مواقع من النوع الثاني. وهكذا فإن نوع الموقع الذي تشغله أيونات المعدن في البنية البلورية لمركب الفرايت يلعب دوراً هاماً في تحديد الخواص الفيزيائية لذلك المركب.

تم قياس المقاومة النوعية والقوة الدافعة الكهروحرارية لأكسيد النيكل (NiO) عند درجات حرارة مرتفعة. أظهرت النتائج لدراساتٍ عدة أن العلاقة بين لوغاريتم الناقلية الكهروحرارية بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة ($T^{o}K$) هي علاقة خطية [1-10]. وقد احتوت هذه العلاقة الخطية على منطقتين إحداهما عند درجات الحرارة المنخفضة والأخرى عند درجات الحرارة المرتفعة، وقاموا بحساب طاقة التنشيط عند درجات الحرارة المرتفعة وعند درجات الحرارة المنخفضة وتراوحت قيمتها بين (0.64 eV – 0.3)، ومن خلال قياسهم للقوة الدافعة الكهروحرارية (معامل سيبك) لأكسيد النيكل ربطوا تغير الناقلية عند درجات الحرارة المنخفضة بالحركة القفزية للثقوب [15 - 11] .

هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث الحالي إلى قياس ثابت العزل الكهربائي وطاقة التنشيط ومعامل الناقلية الحرارية والجهد الكهروحراري الناتج عن تسخين عينة من أكسيد النيكل (NiO) على شكل أقراص تسخيناً منتظماً ومتجانساً.

ولقد زاد اهتمامنا بهذا المركب (NiO)، نظرا للتطورات الحديثة في مجال قياس تغيرات درجات الحرارة والتطبيقات التقنية الحديثة للمجسات في كثير من التطبيقات الصناعية الحديثة المتطورة خصوصاً في صناعة المعجون السيراميكي والمقاومات الحرارية المتبدلة وصناعة مركب فرايت (Ni-Zn). هذا بالإضافة إلى المواد الملونة للسيراميك والزجاج العادي والمصقول، وقدرة تفاعل مركب (NiO) مع الحموض لتكوين الأملاح. كذلك تستخدم أكاسيده في صناعة الأقطاب الكهربائية الناقلة والأجهزة الإلكترونية البصرية.

المواد وطرائق البحث التجريبية:

تم تحضير مركب (NiO)بعملية حرق أولية لمسحوق (NiO) عند درجة حرارة (800 c) ومن ثم طحن هذا المسحوق في بوتقة من العقيق وضغط عند (10 ton) على شكل أقراص قطرها (2.96 cm) وثخانتها (0,35 cm) وتحرق بعد ذلك عند درجة حرارة ($1200\,^{0}C$) لمدة ساعتين. وتترك العينات في الفرن لتبرد حتى درجة حرارة الغرفة. ثم نقوم بطلي وجهي القرص (السفلي و العلوي) بطبقة رقيقة من الفضة من اجل إنجاز القياسات الكهربائية التجريبية. إن طيف مخطط انعراج الأشعة السينية (X-ray) الناتج للعينة أثبت امتلاك المركب (NiO) لبنية بلورية مكعبة.

تم قياس كل من الجهد الكهروحراري والسعة للقرص (باعتبار أنه مكثفة ذات وجهين مختلفين بالكهربائية باستخدام جسر تسلا الآلي RLCG من نوع 591 - MB)عند درجات حرارة مختلفة. وأجري قياس المقاومة (R) للمركب (NiO) من أجل درجات حرارة متغيرة مستخدمين في ذلك جهاز رقمي متعدد القياسات من نوع (332- DM).

عينت قيمة ثابت العزل الكهربائي عند تردد (20 KHz) من العلاقة التالية :

$$C=\frac{\varepsilon A}{11.3d}$$

حيث أن : C – السعة بالبيكو فاراد ($\boldsymbol{PF}$) .

A - سطح مقطع القرص بالسم مربع (cm^2).

ε – ثابت العزل الكهربائي.

d - ثخانة القرص بالسم (cm).

وتقاس درجة حرارة القرص، باستخدام مقياس رقمي من نوع (871 -Keithley-) ، بدءاً من درجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة (150 c).

وبعد قياس المقاومة الكهربائية للقرص بشكل مباشر باستخدام مقياس كهربائي من نوع(610C - Keithley) نقوم بتعيين قيمة المقاومة النوعية للقرص من العلاقة التالية:

$$R=\frac{\rho d}{A}$$

حيث أن: R – المقاومة الكهربائية بالأوم (Ω).

d – ثخانة القرص بالسم (cm).

A - سطح مقطع القرص بالسم مربع (cm^2).

ρ – المقاومة النوعية بالأوم.متر (Ω.m).

وباستخدام القدم القنوية تم تحديد قيمة كلاً من ثخانة القرص (dx) ونصف قطره (r) ومن ثم حسبنا قيمة معامل الناقلية الحرارية(k) من العلاقة التالية:

$$K = \frac{IV}{\Delta T}\frac{dx}{A}$$

حيث أن: I – شدة التيار الكهربائي

V – فرق الكمون.

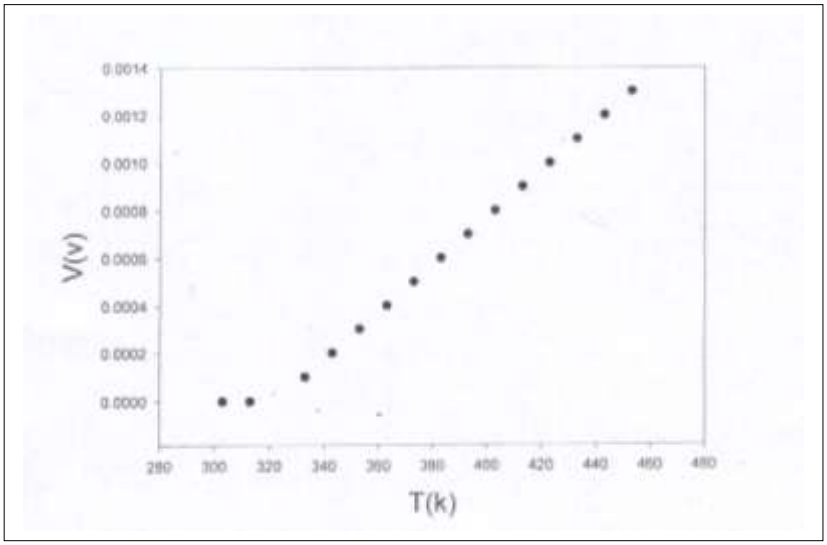
A– مساحة سطح القرص.

ΔT – الفرق بين درجة حرارة السطح العلوي والسطح السفلي للقرص.

النتائج والمناقشة:

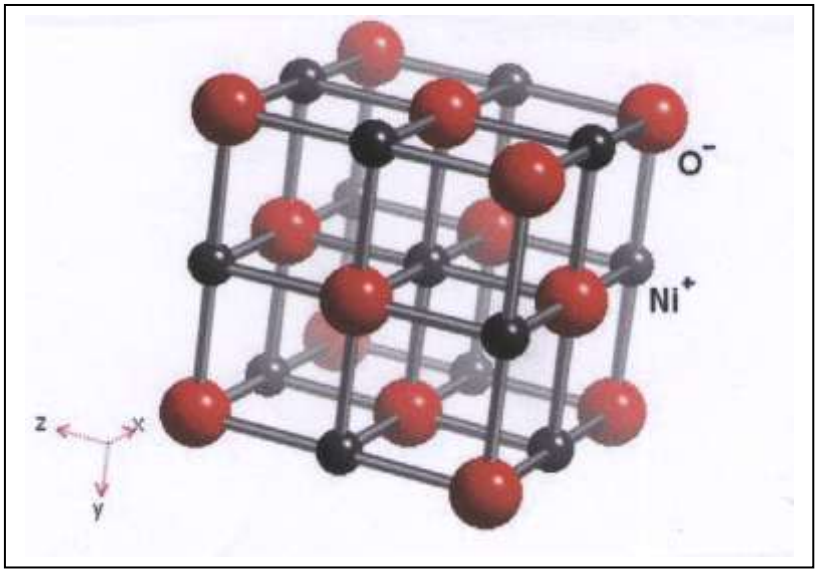
- **الجهد الكهروحراري:** نبين في(الشكل: 1) التالي تأثير تغير درجة الحرارة على الجهد الكهروحراري المقاس لقرص **(NiO)**.

عندما يسخن القرص بشكل متجانس فهذا يعني أن درجة حرارة السطح العلوي للقرص تساوي درجة حرارة سطحه السفلي. وعندها يتولد داخل القرص جهد كهروحراري يقاس بواسطة جهاز رقمي من نوع (Keithley– 610C)، ولقد لوحظ ازدياد الجهد الكهروحراري مع رفع درجة الحرارة ويمكن إرجاع ذلك للسبب التالي:



(الشكل : 1) علاقة الجهد الكهروحراري بدلالة درجة الحرارة

يتكون العزم الكهربائي في هذه العينات من أيون النيكل الموجب (Ni^{+}) وأيون الأوكسجين السالب(O^{-}) حيث ينتج العزم الكهربائي الكلي في مثل تلك العينات عن مساهمة جميع الشوارد المكونة لهذه المركبات (الشكل:2) وتترتب هذه العزوم الكهربائية عندما نرفع درجة حرارة العينة في اتجاه محور الاستقطاب. وتزداد قيمة الشحنات على السطح مع ارتفاع درجة الحرارة، أي أن الإزاحة بين أيون النيكل وأيون الأوكسجين تزداد مع ارتفاع الحرارة مما يؤدي بدوره لزيادة الشحنات السطحية و بالتالي زيادة الجهد الكهربائي المتولد عن عملية التسخين وهذا الجهد يعمل على ترتيب الإزاحة الشحنية في اتجاه محور الاستقطاب.



(الشكل: 2) يوضح التركيب الهندسي لمركب أكسيد النيكل (NiO)

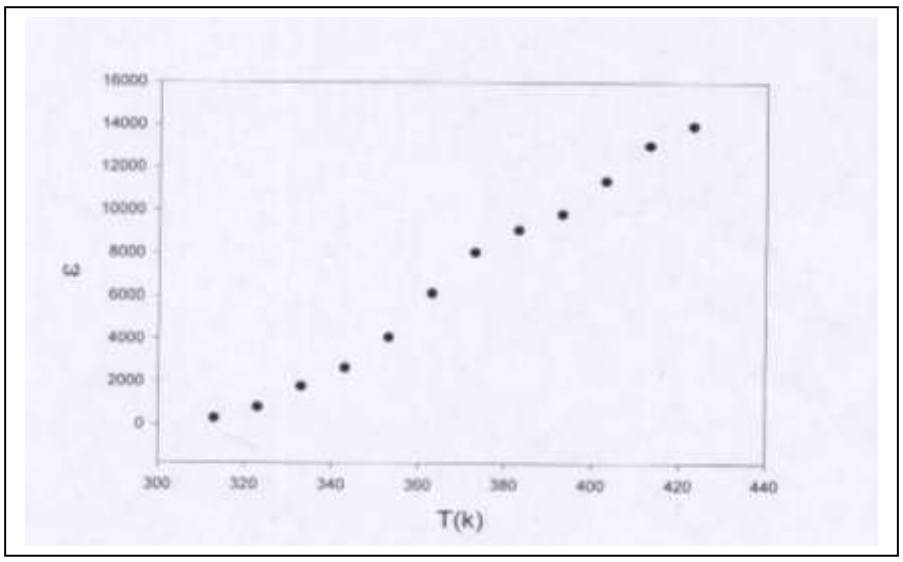
- **ثابت العزل الكهربائي:** يوضح (الشكل: 3) تزايد قيمة ثابت العزل الكهربائي لمركب أكسيد النيكل (NiO) مع تزايد درجة الحرارة (T). حيث إن عملية تصنيع العينات التجريبية لهذا المركب (NiO) تضمن حرق تلك العينات لمدة ساعتين في فرن كهربائي عند درجة حرارة ($1200^{0}C$) ويُترك المركب بعد ذلك ليبرد في الهواء حتى درجة حرارة الغرفة فيتأكسد جزء من أيونات النيكل الثنائية (Ni^{+2}) ويتحول إلى أيونات النيكل الثلاثية (Ni^{+3}). ويتم عندئذ تبلور هذه العينات بشكل تام (نتحقق من ذلك من مخطط انعراج أشعة – X).

وعند قياس ثابت العزل للعينة فإنه يحصل تبادل بالثقوب، وفق آلية القفز بالثقوب الأيونية، بين أيونات النيكل الثنائية التكافؤ (Ni^{+2}) وأيونات النيكل الثلاثية التكافؤ (Ni^{+3}) وحسب المعادلة:

$$Ni^{+2} + P^{+1} \longrightarrow Ni^{+3}$$

أيون نيكل ثنائي + ثقب ⟵ أيون نيكل ثلاثي

وتزداد درجة قفز الثقوب في اتجاه المجال الكهربائي المتناوب (A.C) مع ارتفاع درجة الحرارة وهومايفسر ارتفاع قيمة ثابت العزل الكهربائي مع ارتفاع درجة الحرارة.



(الشكل: 3) ثابت العزل الكهربائي (ε) بدلالة درجة الحرارة (T)

- **تأثير الحرارة على المقاومة النوعية الكهربائية (ρ) لقرص من (NiO):**

إن علاقة (Lnρ) مع درجة الحرارة يوضحها (الشكل: 4) ومن هذه العلاقة نستطيع أن نرى بوضوح وجود ثلاث مناطق للناقلية. وبعد تحديد ميل كل منطقة من هذه المناطق نحسب طاقة التنشيط المقابلة لها وفق العلاقة:

$$E_g = tg\Theta . K(eV)$$

حيث أن:

- $tg\Theta$: ميل القطعة المستقيمة للمنحني البياني المعبر عن علاقة (Lnρ) مع (T^{-1}).
- K : ثابت بولتزمان بالإلكترون فولت.

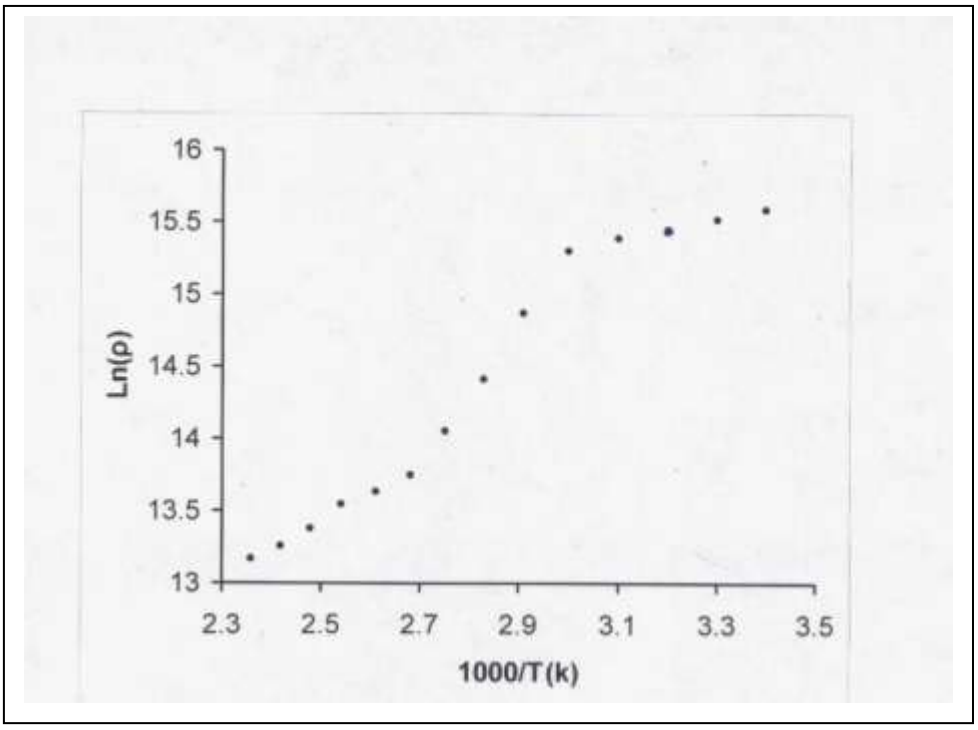
و بتطبيق العلاقة السابقة من أجل كل قطعة مستقيمة من المنحني البياني المعبر عن علاقة (Lnρ) مع (T^{-1}) نحصل على الجدول (1) التالي :

(جدول: 1)

المنطقة	الثالثة	الثانية	الأولى
طاقة التنشيط (eV)	**0.15**	**0.43**	**0.06**

نلاحظ أن قيمة طاقة التنشيط في المنطقة الأولى صغيرة وهذا يشير إلى أن هناك قفزاً بواسطة الثقوب من أيونات النيكل الثنائية (Ni^{+2}) إلى ايونات النيكل الثلاثية (Ni^{+3}).

أما قيمة طاقة التنشيط المقابلة للمنطقة الثانية فهي كبيرة نسبيا ويمكن إرجاع ذلك لتغير آلية التوصيل من طريقة القفز بالثقوب إلى طريقة التوصيل بعصابة الناقلية. وتشير القيمة العددية لطاقة التنشيط المقابلة للمنطقة الثالثة أن عرض المنطقة المحرمة في هذا المجال الحراري يكون صغير.

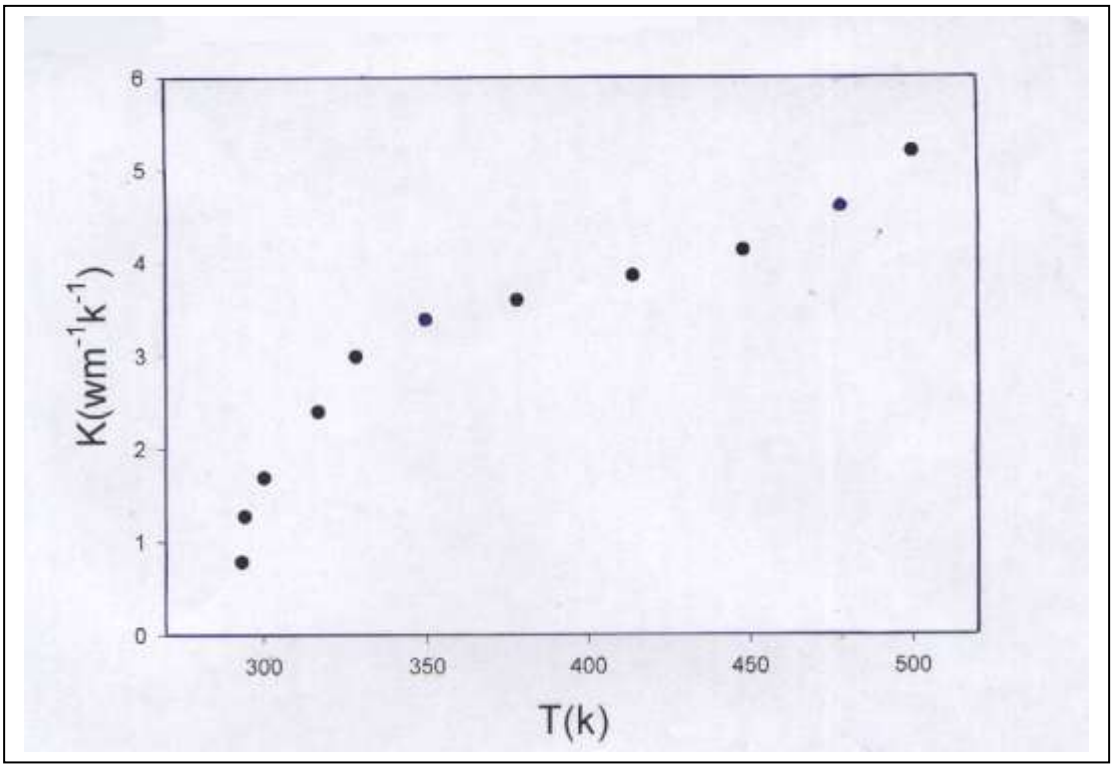


(الشكل: 4) العلاقة الحرارية لـ (Ln ρ)

- **التأثير الحراري على معامل الناقلية الحرارية (K):**

يبين (الشكل: 5) التالي تأثير ارتفاع درجة حرارة قرص(NiO) على معامل التوصيل لتلك العينة، فعندما يعرض سطح العينة السفلي للتسخين ترتفع درجة حرارته وتنتقل الحرارة من السطح السفلي إلى السطح العلوي (T1→T2)، تفاصيل عن الجهاز المستخدم في عملية قياس التدرج الحراري معطاة في[16] .

نلاحظ أنه كلما ازدادت درجة الحرارة يزداد معها عدد الفونونات التي تنتقل من الوجه الأعلى حرارياً إلى الوجه الأخفض حرارياً. مما يؤدي إلى حركة الفونونات داخل القرص ودون أي تشتت في مسارها.وانطلاقا من هذا يزداد المسار الحر لانتقال الفونونات ضمن العينة (أي تزداد الناقلية الحرارية) وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة قيمة معامل التوصيل الحراري مع ارتفاع درجة حرارة السطح الأسفل للعينة المستخدمة.



(الشكل: 5) التأثير الحراري على معامل الناقلية الحرارية

- **نتيجة:**

تم في هذا البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)، والتي لم تتناولها أي دراسة سابقة حيث لاحظنا تزايد في قيمة ثابت العزل الكهربائي لهذا المركب مع تزايد درجة الحرارة (T)، وتأثير تغير درجة الحرارة على كل من الجهد الكهروحراري (V) ومعامل الناقلية الحرارية (K).

لاحظنا بوضوح، بعد قياس المقاومة النوعية للقرص (ρ)، وجود ثلاثة قيم لطاقة التنشيط (جدول: 1) بخلاف نتائج الدراسات السابقة التي تمت في هذا المجال والتي أشار بعضها إلى وجود قيمة واحدة لطاقة التنشيط، بينما أشار بعضها الآخر إلى وجود قيمتين فقط لطاقة التنشيط للقرص (NiO).

المراجع:

1. BUTTREY, D**.** *Simultaneous Ordering of Holes and Spins in Some NiO Compounds*, American Physical Society, March meeting Pittsburgh.P.A, 1994, 65.

2. BUTTREY,D.*Complex Oxide Materials for Catalysis*, American Physical Society, Montreal Canada, 2004, 214.

3. REDDY,P.V.;RAO,T.S.;RAO,S.M.D.;LESS,J.Common,Metals.VOL.79,1981,191.

4. REZLESCU, N.; REZLESCU, E. Phys. Stat. Solid (a) N^0.23, 1974, 575.

5. SATYANARAYANA,R.;MURTH,S.R.;RAO,T.S.;RAO,S.M.;LESS,J.Common.Metal s.N^0 .90,1983, 243 .

6. El-Hiti,M.A.;AHMED,M.A. Mat. Scien. and Tech, AHMAD,M.A.;El-NIMIR,M.K.; TAWFIK, A.; El- HASSAB, A.M. Phys.VOL.14, N^0.19 ,1998.

7. WRIGHT, R.W.; ANDREWES, J.P. Proc.phys.Soc.A62, 1949, 446-455.

8. *Polarized I.R. Study of the Abms P42/nom physe, Transition in Stoic metric NiO –* Compound.American Physical Society–March meeting Seattle, Washington, VOL.3, N^0.23, 2001.

9. RICHARD,J.D.*The Science of Materials – Understanding of Solids,*London, 2004,616.

10. CARLEY, A.F. *Surface Chemistry and Catalysis the Defect Structure of NiO Surfaces Science*, 2002, 362- 400.

11. *Nickel Catalysis and the Kinetics of the Reduction of NiO by Hydroge*. Nation Research Council, Nat.Acad.of Science. 1995,120.

12. VITALI, J.K.; ZAVALI, J.P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials – Nickel – Oxide Compounds – Science.* 2005, 553.

13. *Physical Properties of NiO* Peer Review.ICSC, October, 2000.

14. JOSHI, G.K.; KHOT, A.Y.; SAWANT, S.R.; J.Mater.Science.N^0.22, 1987.

15. RAO, C.N.R., *Solid State Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., NewYork, 1966.

16. MAZEN,S.A.; ABD EL-RAHIEM,A.E.;SABRAH,B.A.J.Mater.Science .N^0.22,1987, 41-77.