

الدراسة الطيفية للمركب: $(1-x) Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4 - (x) BaTiO_3$

الدكتور بدر محمد الأعرج *

الدكتور عبد الرؤوف توفيق **

(تاريخ الإيداع 17 / 6 / 2010. قُبل للنشر في 4 / 10 / 2010)

□ ملخص □

لقد تم تحضير المركب $(1-x) Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4 + (x) BaTiO_3$ ($x=0, 0.25, 0.75, 1$) المكوّن من طور فرايت (كوبالت - زنك)، وطور تيتانات الباريوم ذات الخواص الفروكهربائية بالطريقة السيراميكية المألوفة. وتم إيجاد بارامترات الشبكة البلورية لطور الفرايت، وطور تيتانات الباريوم للعينات المدروسة من طيوف انعراج أشعة - X بينما استخلصت مواقع عصابات الامتصاص وشدتها في كلا الموقعين الرباعي A والثماني B للفرايت من طيوف الأشعة تحت الحمراء. ولاحظنا أن النسبة c/a تقترب من قيمتها في الطور المكعبي، وذلك بزيادة محتوى الفرايت في العينات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: تركيب (فرايت - تيتانات الباريوم)؛ النسبة c/a ؛ انعراج أشعة - X؛ شدة الأشعة تحت الحمراء.

* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة طنطا - جمهورية مصر العربية.

Spectral Studies of the (1-x) $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ -(x) $BaTiO_3$ Composite System

Dr. Badr Al-araj *

Dr. Abd El R. Tawfik **

(Received 17 / 6 / 2010. Accepted 4 / 10 /2010)

□ ABSTRACT □

System of composites (1-x) $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ + (x) $BaTiO_3$ (x=0, 0.25 , 0.75 ,1) was prepared by general ceramic method. The lattice parameters in ferrite phase and barium titanate phase for the understudied samples were found from the diffraction pattern, while the positions of the absorption band and their relative corresponding intensity in both tetrahedral A and octahedral B sites were inferred from IR spectra.

We noticed that the tetragonality ratio c/a approximates its value in the cubic phase with increasing ferrite contents.

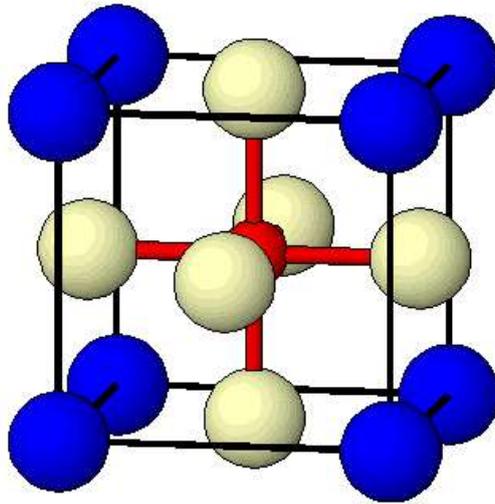
Keywords: $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ - $BaTiO_3$ composite; tetragonality; X-Ray diffraction; IR intensity.

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

** Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tanta University, Egypt.

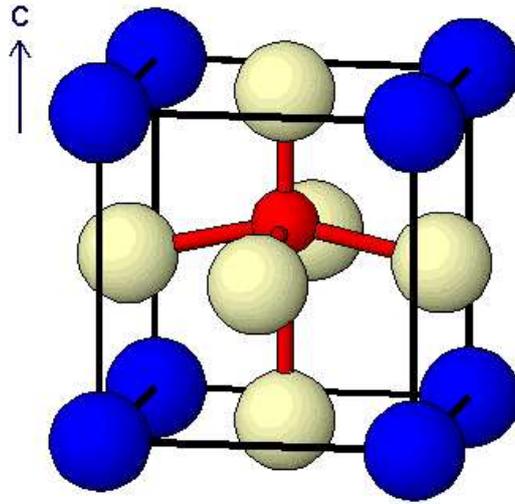
مقدمة:

كما هو معروف، يمتلك الفرايت بنية فلز السبينل $MgAl_2O_4$ الذي يتبلور وفق الشبكة المكعبة، وتحتوي وحدة الخلية من شبكة السبينل على ثماني جزيئات من $MgAl_2O_4$ إذ تتشكل أيونات الأوكسجين شبكة مكعبية متمركزة الأوجه FCC. ويوجد في شبكة الفرايت موقعان رئيسان هما: الموقع الرباعي A حيث يحاط الأيون المعدني بأربع أيونات أوكسجين، والموقع الثماني B المحاط بست أيونات أوكسجين. إن أهمية استخدام $BaTiO_3$ في الصناعات السيراميكية تستند إلى خصائص أشكاله المتعددة المتأصلة عن درجات الحرارة المختلفة [1]. عند درجة حرارة أعلى من نقطة كوري فإن مركب تيتانات الباريوم تتواجد في بنية perovskite المكعبية على أن تشغل أيونات Ba^{2+} زوايا الخلية الأساسية ولها في هذه الحالة عدد تناسقي (تساندي) 12، بينما تتوضع أيونات Ti^{4+} في مركز الخلية الأساسية وتحاط بـ 6 أيونات أوكسجين متوضعة في مراكز الأوجه الشكل 1.



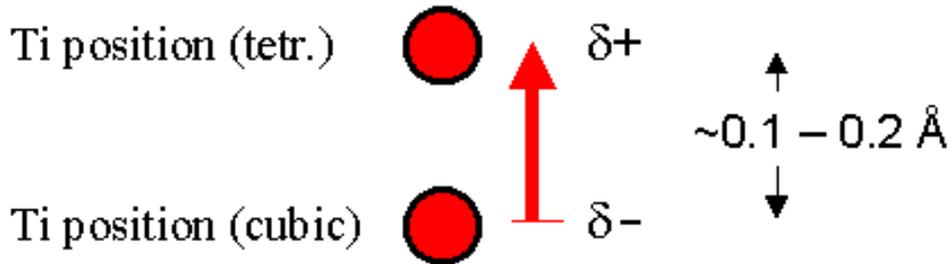
الشكل 1: $BaTiO_3$ في الطور المكعبي (Ba - أزرق؛ Ti - أحمر؛ O - أصفر)

بما أن النظام المكعبي أعلى درجات التماثل فإن المركب $BaTiO_3$ يبدي خصائص باراكهربية، وبالتالي عازلية متماثلة الخواص [2,3,4]. وتحت درجة كوري يتحول مركب تيتانات الباريوم من الطور المكعبي إلى الطور رباعي الزوايا مع ميول في الرابطة $Ti - O_6$ الشكل 2.



الشكل 2 : $BaTiO_3$ في الطور رباعي الزوايا (Ba -أزرق ؛ Ti -أحمر ؛ O - أصفر)

يؤدي هذا التحول إلى انزياح مراكز الشحنات الموجبة والسالبة داخل الشبكة الجزئية. ونتيجة ذلك، يتشكل ثنائي قطب كهربائي المسؤول عن خصائص الفروكهربائية لهذا المركب الشكل 3 .



الشكل 3 : تشكّل ثنائي القطب الكهربائي في الطور رباعي الزوايا.

باستمرار خفض درجة الحرارة، فإن بنية $BaTiO_3$ تتحول عند الدرجة $90^{\circ}C$ إلى بنية rhombohedra ، ومن ثم إلى بنية orthorhombic عند الدرجة $5^{\circ}C$. وتعتمد درجة التحول على حجم الحبيبة، وتنقص هذه الدرجة بنقصان حجم الحبيبة [5] .

يتكوّن composite من طورين هما: البيزوكهربية والبيزومغناطيسية، وبالتالي يربط هذا المركب بين مفعولين حيث يُولد الحقل الكهربائي المطبق حالة تمغنط والحقل المغناطيسي يولد استقطاباً كهربائياً داخل المركب. وهذه الخاصية في الترابط بين المفعولين تغيب في الطور المنفرد.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تحديد النسبة المحورية c/a في نظام رباعي الزوايا (tetragonality)، ومواقع عصابات الامتصاص في طيف IR والشدات الموافقة لها لأن هذا التركيب يستجيب إلى حقلي الإشارات الكهرومغناطيسية حيث يوّد الحقل الكهربائي حالة تمغنط مغناطيسية والحقل المغناطيسي استقطاباً كهربائياً. وهذه الخاصية تغيب في الطور المنفرد المشكّل ل composite .

طرائق البحث ومواده:

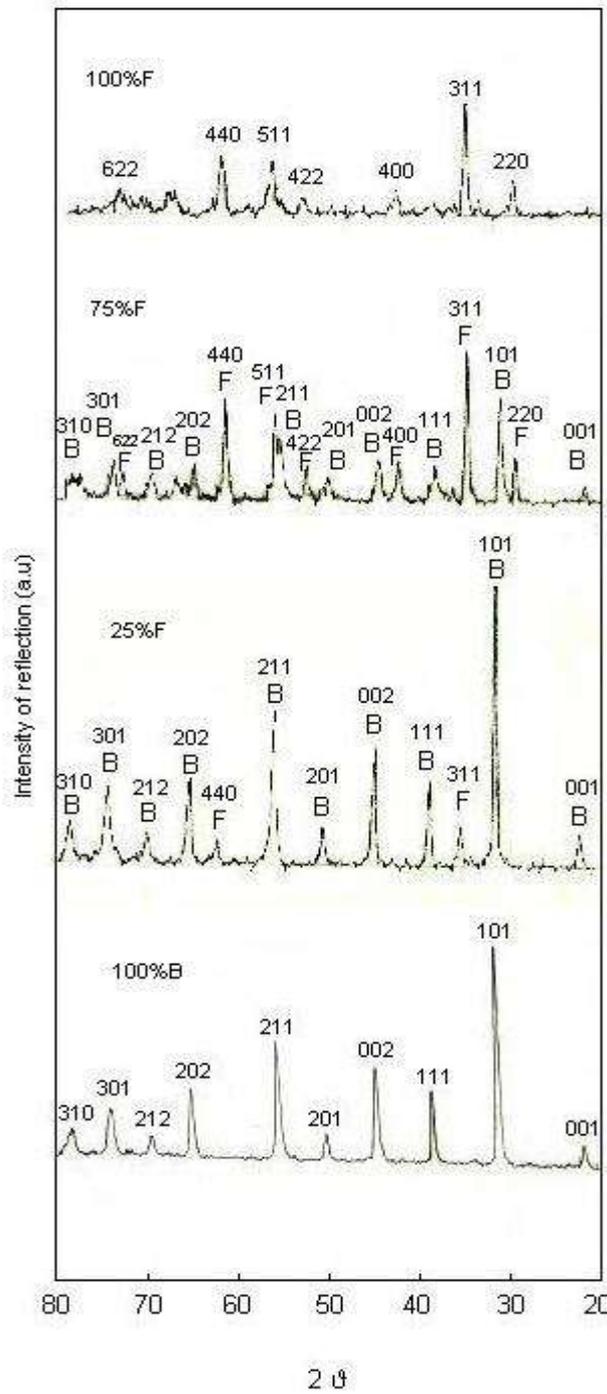
حضر مركب الفرايت $Co_{0.6} Zn_{0.4} Fe_2 O_4$ باستخدام الطريقة السيراميكية، وذلك باستخدام خلط أكاسيد عالية النقاوة (99.9%) من $Fe_2 O_3$ و ZnO ، CoO ، TiO_2 و BaO . تخلط الأكاسيد جيداً في جفنة خاصة ثم تطحن إلى درجة عالية من النعومة. وبعد ذلك، يضاف إليها ماء مقطر ثم توضع على خلط مغناطيسي لمدة أربع ساعات ثم تجفف وتطحن مرة ثانية. ومن ثم تحرق المساحيق بشكل أولي في الفرن عند الدرجة $900^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات. ولتشكيل composite أخذت نسب مئوية من كلا الطورين، ثم خلطت مع بعضها وطحنت جيداً ثم وضعت في الفرن للحرق الأولي عند الدرجة $900^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات. بعد ذلك، وضعت المساحيق الناتجة في الفرن عند الدرجة $1100^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات للحرق النهائي، ثم تركت لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل هبوط $80^{\circ}C/h$. لاختبار تشكّل الطورين أخذت أطياف انعراج للعينات المحضرة باستخدام جهاز الانعراج PW 1729 Philips X-ray diffractometer الذي ينتج الشعاع المميز $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). وتم أخذ أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات باستخدام المطياف Perkin Elmer 983 IR spectrometer .

النتائج والمناقشة:

أطياف الانعراج والأشعة تحت الحمراء

1 - فرايت الكوبالت - زنك

يبين الشكل 4 أطياف الانعراج للعينات المحضرة. ونلاحظ في أطياف الانعراج ل composite وجود طور الفرايت و طور تيتانات الباريوم.



الشكل 4 : نماذج الانعراج للمركب $(1-x) Co_{0.6} Zn_{0.4} Fe_2 O_4 + (x) BaTiO_3$ ($x=0, 0.25, 0.75, 1$)
(شدة خطوط الانعراج بدلالة ضعف زاوية الانعراج)

باستخدام قانون براغ التالي تم إيجاد المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية d_{hkl} للنظام المكعبي والنظام رباعي الزوايا حيث k, h و l قرائن ميلر .

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

وتم تحديد قرائن ميلر الموافقة لكل قيمة لـ d_{hkl} باستخدام بطاقات المعايير الأمريكية لاختبار المواد ASTM .

بالنسبة للشبكة المكعبة تم حساب ثابت الشبكة a من العلاقة التالية:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

وكقيمة نهائية لثابت الشبكة أخذ متوسط قيم ثابت الشبكة المحسوبة لكل خط انعراج في الطيف ولكل طور على حده.

2 - تيتنات الباريوم B

في درجة حرارة الغرفة يمتلك تيتنات الباريوم بنية perovskite رباعية الزوايا. وتم تحديد المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية وقرائن ميلر لهذا النظام بالطريقة السابقة المستخدمة نفسها في النظام المكعبي لكن أبعاد الشبكة a و c تم حسابهما بحل معادلتين بمجهولين وفق العلاقة (3) ناتجين عن خطي انعراج مناسبين في طيف الانعراج.

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2} \quad (3)$$

وتدعى النسبة المحورية c/a بـ tetragonality .

3 - النسبة الرباعية (tetragonality)

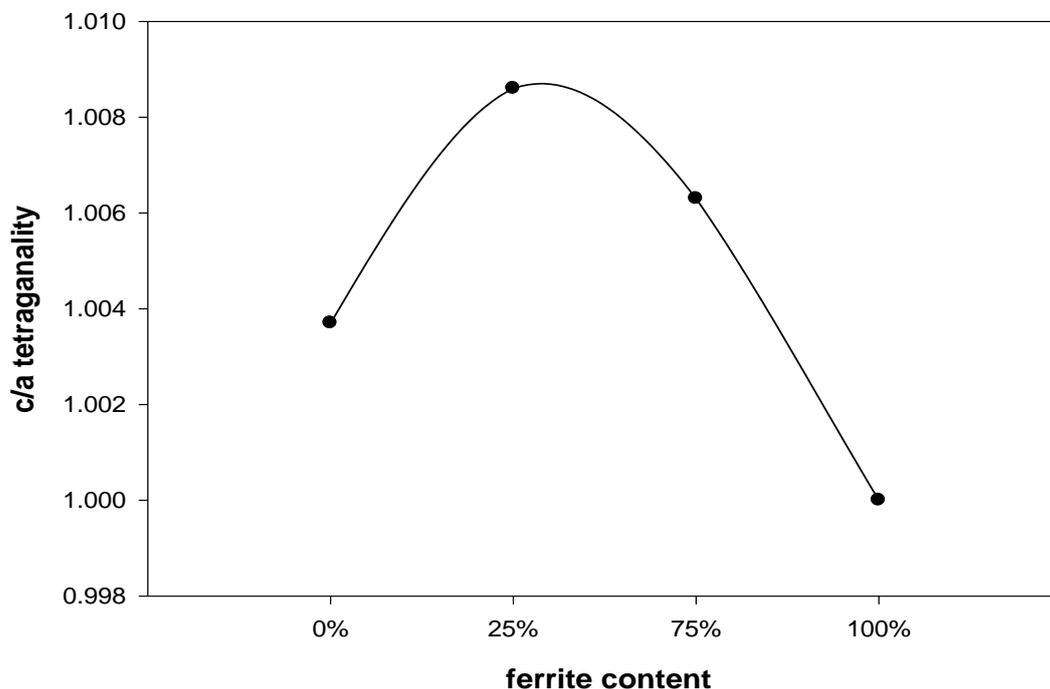
حسبت tetragonality للمركب $BaTiO_3$ كنسبة لمحاور الشبكة c/a . وسجلت القيم المحسوبة في الجدول 1. وفق دراستنا بلغت هذه النسبة 1.0037 للمركب $BaTiO_3$ بينما بلغت 1.00566 و 1.013 في المرجعين [6,7] على الترتيب.

الجدول 1: البيانات المأخوذة من طيوف الانعراج

composition	Lattice constant in \AA		tetr.
	F	B	c/a
100%F	a=8.37	-	1.0000
75%F 25%B	a=8.47	a=4.0165 c=4.0420	1.0063
25%F 75%B	a=8.43	a=4.0079 c=4.0425	1.0086
100%B	-	a=4.0180 c=4.0313	1.0037

$F \equiv Co_{0.6} Zn_{0.4} Fe_2 O_4$; $B \equiv BaTiO_3$; c/a tetragonality

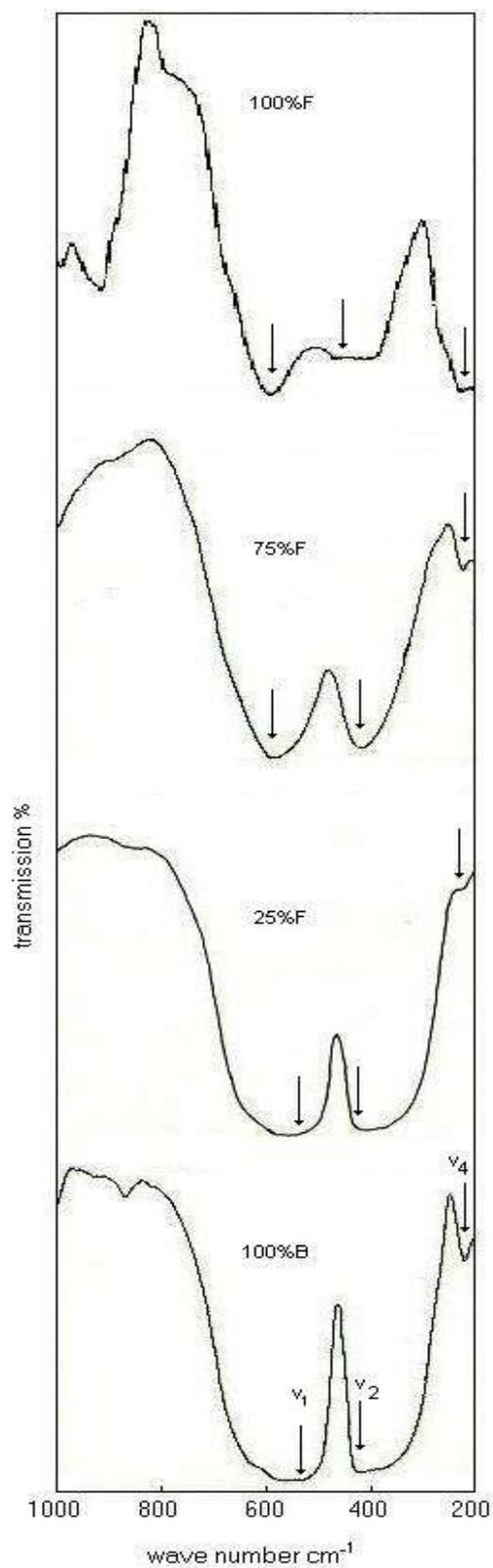
نلاحظ من الشكل 5 أن النسبة c/a أكبر بقليل من الواحد ، وبالتالي تشير قيمة هذه النسبة إلى أن البنية البلورية تنتمي إلى طور رباعي الزوايا، وتقترب هذه البنية من الطور المكعبي $c/a=1$ بزيادة محتوى الفرايت في composite .



الشكل 5 : يبين تغير النسبة c/a بزيادة محتوى الفريت بالنسبة المئوية

4 - أطياف IR

يبين الشكل 6 أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات المحضرة. وأخذ الطيف في المجال الترددي $\bar{\nu} = 200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ لكن اكتفينا هنا برسم الطيف في المجال نصف الترددي، لأن الترددات الرئيسية لاهتزازات الفريت تقع في هذا المجال. وكما هو معروف بالنسبة إلى الفريت توجد أربعة ترددات اهتزازية $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \bar{\nu}_3$ and $\bar{\nu}_4$ في طيف IR [8]. ولاحظنا في الأطياف المأخوذة فقط ثلاثة ترددات هي: $\bar{\nu}_1; \bar{\nu}_2$ and $\bar{\nu}_4$. التردد الأول والثاني لعصابات الامتصاص ناتجين عن اهتزاز المواقع الرباعية والثمانية للفريت بينما التردد الثالث ناتج عن اهتزاز الشبكة الكلية [5]. تعزى ترددات الامتصاص العالية $\bar{\nu}_1 = 550 - 583 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_2 = 397 - 431 \text{ cm}^{-1}$ إلى اهتزازات أيونات الحديد في الموقعين الرباعي والثماني على الترتيب بينما يعود التردد الرابع $\bar{\nu}_4 = 221 - 223 \text{ cm}^{-1}$ إلى اهتزاز الشبكة. وينسب التردد الثالث إلى اهتزاز المجموعة $M^{2+} - O^{2-}$ في الموقع الثماني، وتشير M إلى أيون المعدن [9]. ونعزو عدم ظهور التردد الثالث في الطيف إلى الانشغال القليل للأيون المعدني ثنائي التكافؤ في الموقع الثماني، ونحتاج لإظهار ذلك إلى التحليل بتقانة مسباور.



الشكل 6 : أطياف IR للعينات المحضرة والتي تمثل الشدة النسبية النافذة من العينة بدلالة العدد الموجي

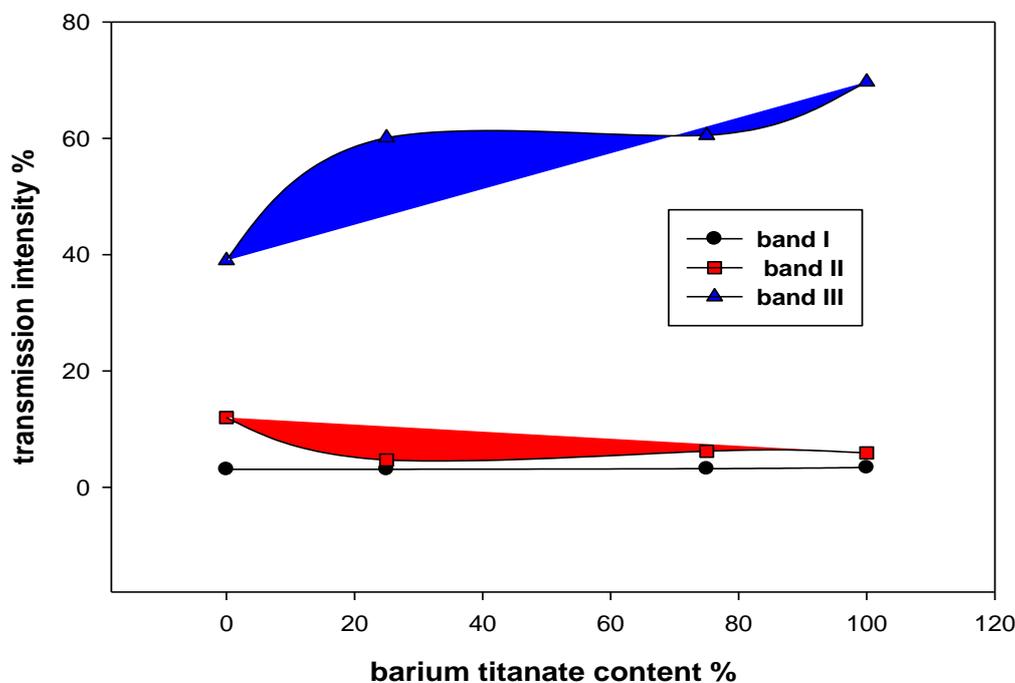
ودوّنت النتائج المستخلصة من أطيف IR في الجدول 2 .

الجدول 2 : يتضمن الشدة النسبية النافذة والعدد الموجي الموافق : $\bar{\nu}_{tet} \equiv \nu_1$, $\bar{\nu}_{oct} \equiv \nu_2$, $\bar{\nu}_{lat} \equiv \nu_4$ حيث يعطى العدد الموجي بوحدة cm^{-1} والشدة بـ %.

B%	$\bar{\nu}_{tet}$	I_{tet}	$\bar{\nu}_{oct}$	I_{oct}	$\bar{\nu}_{lat}$	I_{lat}
0	583	3.1	397	12	221	39.0
0.25	579	3.1	402	4.7	221	60.1
0.75	573	3.2	412	6.2	222	60.5
1	550	3.4	431	5.9	223	69.7

يرجع السبب في تغيّر موضع تردد المواقع الرباعية والثمانية إلى تغيّر طول الرابطة كاتيون - أوكسجين، بينما ينسب التغيّر في الشدة إلى شدة التفاعل المتبادل بين إشارات IR وثنائيات الأقطاب الكهربائية المتشكلة، هذا يعني، التغيّر في الشدة يعود إلى التغيّر في الاهتزاز لأن الشدة تتناسب مع مربع سعة الاهتزاز.

يبين الشكل 7 تغيّر الشدة النافذة مع محتوى تيتانات الباريوم بـ % . وكما هو معروف تعاني الشدة الواردة على عينة ما إلى العمليات التالية: الانعكاس، التشتت، والامتصاص والنفوذ. وبالتالي يعبر عن الشدة النافذة بالنسبة بين الشدة النافذة والشدة الواردة. وكما ذكرنا سابقاً فإن تغيّر موضع التردد $\nu = c\bar{\nu}$ يرجع إلى تغيّر طول الرابطة كاتيون - أوكسجين في الموقعين A و B ، بينما ينسب التغيّر في الشدة إلى التغيّر في سعة الاهتزاز لثنائيات الأقطاب الكهربائية المتشكلة. نلاحظ من الشكل 7 أن الشدة النافذة الموافقة للمواقع الرباعية والثمانية أقل من الشدة النافذة نتيجة اهتزاز الشبكة مما يشير إلى أن التفاعل بين IR وثنائيات الأقطاب في كلا الموقعين كبير بالمقارنة مع تفاعل اهتزاز الشبكة وبالتالي ظهور الامتصاص الواضح.

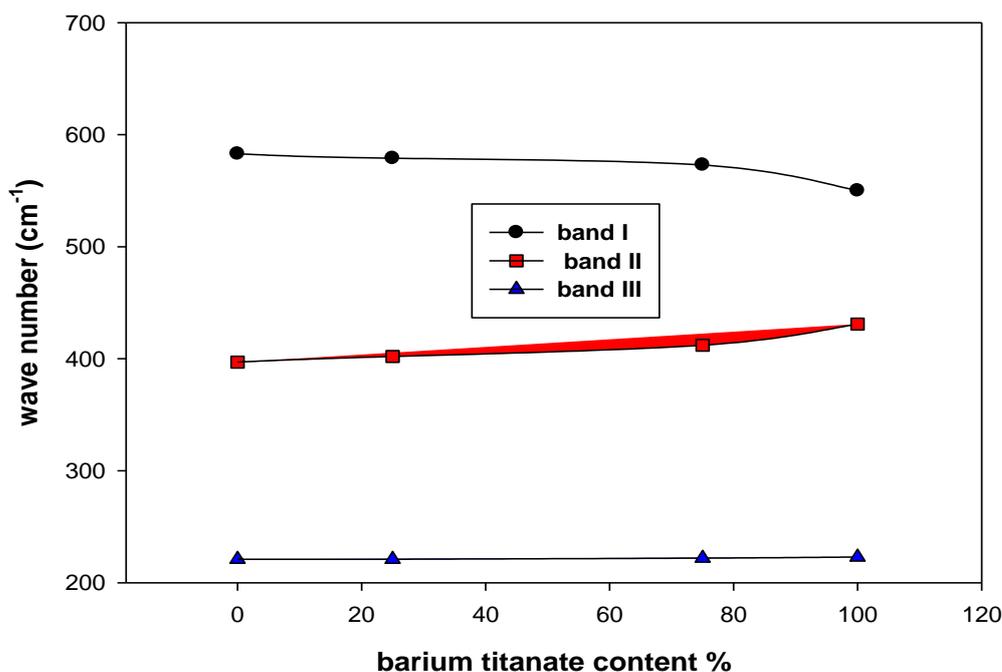


الشكل 7 : يوضّح تغيّرات الشدة النسبية النافذة مع زيادة محتوى تيتانات الباريوم بالنسبة المئوية

من الواضح من الشكل 8 أنه بزيادة محتوى تيتانات الباريوم فإن تردد عصابة الموقع الرباعي تتزاح ببطء باتجاه التردد المنخفض، بينما تردد عصابة الموقع الثماني تتزاح باتجاه أعلى تردد . ولكن لا يظهر تردد الشبكة أيّ تغيير يذكر. ويفسر انزياح ترددات عصابات الامتصاص بتغير طول الرابطة كاتيون - أوكسجين في الموقعين

$$L_{tet} = \frac{\sqrt{2}}{4} a , L_{oct} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

التي تتناسب عكساً مع انزياح التردد حيث a ثابت شبكة الفرايت.



الشكل 8 : يبين تغير موضع تردد عصابات الامتصاص بزيادة محتوى تيتانات الباريوم بالنسبة المئوية

الاستنتاجات والتوصيات:

1. لقد وجدنا أن النسبة c/a تقترب من الواحد كما هو الحال في النظام المكعبي بزيادة المحتوى المئوي لطور الفرايت $F \equiv Co_{0.6} Zn_{0.4} Fe_2 O_4$ على حساب نسبة طور تيتانات الباريوم $B \equiv BaTiO_3$ الشكل 5 .
2. حدد ثابت شبكة الفرايت المدروس بـ 8.42 \AA ، بينما بالنسبة إلى طور رباعي الزوايا فإن $a=b = 4.0141 \text{ \AA}$, $c = 4.0386 \text{ \AA}$.
3. تظهر أطياف IR ثلاثة ترددات امتصاص: يعزى التردد الأول إلى اهتزاز الموقع الرباعي، والتردد الثاني إلى اهتزاز الموقع الثماني بينما ينسب التردد الثالث إلى اهتزاز كامل الشبكة.
4. شدة الامتصاص في الموقعين A و B أكبر من شدة الامتصاص في الشبكة.
5. وجدنا أن موضع اهتزاز المواقع الرباعية يتناقص ببطء مع زيادة محتوى تيتانات الباريوم بينما، لاحظنا العكس بالنسبة إلى موضع المواقع الثمانية.

المراجع:

- [1] LU, W.; QUILITZ, M.; SCHIDT, H. *nanoscaled BaTiO₃ powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions*. Journal of the European Ceramic Society, vol.27, 2007, 3149 – 3159.
- [2] MUSTAFA ULUDOGAN, TAHIR CAGIN, WILLIAM A.,GODDARD , *ab initio studies on phase behavior of barium titanate*. Materials and Process Simulation Center , Caltech, Pasadena ,USA, 2000.
- [3] AHMED, M.A.; OKASHA, N.; GABAL, M.A. *electrical transport properties of barium – titanium ferrite with a hollandite structure*. Materials Chemistry and Physics, vol.99, 2006, 197 – 201.
- [4] YOSHITAKE TERASHI, AGUS PURWANTO, WEI – NING WANG, FERRY ISKANDAR, KIKUO OKUYAMA, *role of urea addition in the preparation of tetragonal BaTiO₃ nanoparticles using flame- assisted spray pyrolysis*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.28, 2008, 2573 – 2580.
- [5] SATTAR, A.A.; EL-SAYED, H.M.; EL-SHOKROFY, K.M .; EL-TABEY M.M., *improvement of the magnetic properties of Mn-Ni-Zn ferrite by the non- magnetic Al³⁺ -ion substitution*. Journal of Applied Sciences 5 (1) , 2005, 162 - 168.
- [6] HEMEDA, O.M. *electron spin resonance and cation distribution studies of the Co_{0.6}Zn_{0.4}Mn_xFe_{2-x}O₄ ferrite system*. JMMM, Vol.251, 2002, 50 – 60.
- [7] MAHAJAN, R.P.; PATANKAR, K.K.; KOTHALE, M.B.; PATIL, S.A. ,*conductivity, dielectric behavior and magnetoelectric effect in copper ferrite- barium titanate composites.*,Bull.Mater.Sci. India,Vol.23, No.4, 2000, 273-279.
- [8] MAHAJAN, R.P.; PATANKAR, K. K.; KOTHALE, M.B.; CHAUDHARI, S.C.; MATHE,V.L.; PATIL, S.A. *magnetoelectric effect in cobalt ferrite – barium titanate composites and their electrical properties.*, Pramana – J.Phys.,Vol.58 , No. 5,6, 2002, 1115 – 1124.
- [9] MARYKUTTY THOMAS, GEORGE, K.C. *infrared and magnetic study of nanoparticle zinc ferrite*. Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 47, 2009, 81 – 86.
- [10] HEMEDA, O.M. *structural and magnetic properties of Co_{0.6}Zn_{0.4}Mn_xFe_{2-x}O₄*. Turk J Phy, vol.28, 2004, 121 – 132.
- [11] HEMEDA, O.M.; ABD EL-ATI, M. I. *spectral studies of Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄. at different soaking times* . Materials Letters, Vol.51, 2001, 42 – 47.
- [12] CHUNLIN, F.U.; FUSHENG, P.A.N.; WEI, C.A.I.; XIAOLING, D.E.N.G.; XIAOWEIL, I.U. *microstructures and dielectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ceramics.*, J.of Phys.: conf. series152, 2009, 1 - 6