

## دراسة تأثير الاشابة بشوارد $Ca^{2+}$ و $Si^{4+}$ على معامل الامتصاص الخطي لفلم فزائت عقيقي باستخدام معادلة Saha

د. ناصر إسماعيل\*

د. إبراهيم علي\*\*

(تاريخ الإيداع 22 / 4 / 2020. قُبل للنشر في 16 / 7 / 2020)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث عرض تحضير أفلام رقيقة من الفزائت العقيقي ذو الصيغة الكيميائية  $Y_3Fe_5O_{12}$  باستخدام طريقة *Sol - Gel*، ومن ثم اشابة الفلم بأيون الكالسيوم  $Ca^{2+}$ ، وأيون السيليكون  $Si^{4+}$  حيث بيّنت الدراسات المرجعية أن لهما دور مانح وأخذ على الترتيب تجاه أيونات الحديد الثنائية والثلاثية الداخلة في تركيب الفزائت. لذا أجرينا دراسة حاسوبية لنسبة تأين الكالسيوم والسيليكون بدلالة درجة الحرارة، وكذلك تأثير درجة الحرارة على تابع التجزئة لكلا الايونين. بيّنت الدراسة أن نسبة تأين الكالسيوم تزداد تدريجياً من الدرجة  $T=5250$  K، بينما يحصل تزايد في هذه النسبة للسيليكون عند الدرجة  $T=7200$  K. أما بالنسبة لتابع التجزئة فيظهر هذا التأثير عند الدرجة  $15000$  K للكالسيوم، و  $20000$  K للسيليكون.

الكلمات المفتاحية: معادلة Saha، الفزائت العقيقي، نسبة التأين، اشابة الفلم، تابع التحاص.

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

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

## Study the effect of doping with $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Si}^{4+}$ ions on linear absorption coefficient of garnet ferrite film using Saha Equation

Dr. Nasser Ismail\*  
Dr. Ibrahim Ali\*\*

(Received 22 / 4 / 2020. Accepted 16 / 7 / 2020)

### □ ABSTRACT □

In this work the preparation of garnet ferrite film  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  using Sol-Gel method have been presented. Then, films are doped with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  ions where the references studies show that the both two ions whose roles are acceptors and donors, respectively for iron ions containing in ferrite structure. That why, we have carried out computerized study for ionized Ca and Si ratios as a function of temperature T, and effect of temperature on partition function for both ions.

This study shows that  $\text{Ca}^{2+}$  ratio increases gradually from 5250 K while for  $\text{Si}^{4+}$  ration has a sharp increase at temperature of  $T=7200$  K. According partition function of Ca and Si the effect of temperature appears at 15000 K for Ca and 20000 K for Si.

**Keywords:** Saha Equation; garnet ferrite; ion ratio; ferrite film doping; partition Function

---

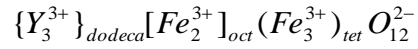
\* Associate Prof. at Department of Physics-Faculty of Science- Tishreen University- Lattakia- Syria.

\*\* Associate Prof. at Department of Physics-Faculty of Science- Tishreen University- Lattakia- Syria.

## مقدمة:

اشتقت كلمة فرايت من الكلمة اللاتينية *Ferrum* والتي تعني الحديد، والمواد الفرايتية عبارة عن مواد سيراميكية متجانسة تتكوّن من أكاسيد متنوعة. ويعتبر أكسيد الحديد أحد المكونات الأساسية التي تدخل في تركيبه. وبما أن هذه المواد سيراميكية فهي تتمتع بخصائص القساوة والخمول وتكون خالية من المواد العضوية ومستقرة وذات مقاومة كهربائية عالي [1].

يتميز الفرايت العقيقي *Yttrium Iron Carnet* بالصيغة الكيميائية  $Y_3Fe_5O_{12}$ ، وبينت الدراسات أن الشبكة البلورية له مكعبة، حيث تشغل كاتيونات الحديد مواقع مختلفة في الشبكة التي تحدد الخصائص المغناطيسية لجزيئة الفرايت العقيقي والتي تتفاعل فيما بينها بنوع *Antiferromagnetic* وبحيث يصبح العزم المغناطيسي الصافي مساوياً إلى عزم كاتيون واحد وذلك وفق الصيغة الشاردية:



حيث تشير الأدلة *tet, oct, dodeca* إلى المواقع رباعية الوجوه، والثمانية، والاثنا عشرية على الترتيب. وتحتوي بنيتها البلورية على ثمان جزيئات من الفرايت العقيقي، أي أنها تحتوي على (160) ذرة بالخلية الواحدة. يوضح الجدول 1 رموز مواقع الكاتيونات في الشبكة البلورية. تتوزع الأيونات في الشبكة من النوع *BCC* حيث تتوضع كاتيونات الموقعين *c* و *d* على وجوه المكعب، بينما يشغل كاتيون الموقع *a* المواقع ثمانية الوجوه.

الجدول 1: مواقع الكاتيونات في الفرايت العقيقي [2,1]

$Y_3Fe_5O_{12}$	$\{Y_3^{3+}\}_{dodeca}$	$[Fe_2^{3+}]_{oct}$	$(Fe_3^{3+})_{tet}$	$O_{12}^{2-}$
المواقع	c	a	d	H
عدد الكاتيونات لكل موقع	24	16	24	96

## أهمية البحث وأهدافه:

تعتمد دراسة هذا البحث على أهمية تحضير أفلام رقيقة من الفرايت العقيقي باستخدام طريقة *Sol-Gel*، ثم اشابة الفلم بأيون الكالسيوم وأيون السيليكون لدورهما الهام كمانح وأخذ تجاه أيونات الحديد. يهدف هذا البحث إلى دراسة سلوك درجة التأين للأيونين  $Ca^{2+}$  و  $Si^{4+}$  بتابعة درجة الحرارة حيث يعتبر هذين الايونين محرّضين فعالين للكشف عن شوارد الحديد ودرجة اكسدتها في الفرايت العقيقي عند أشابته بنسب محددة من كلا الايونين من خلال تغيرات معامل الامتصاص الخطي للفلم المحضّر. ويتم مراقبة تغيرات أكسدة الحديد بسبب الاشابة من خلال تغيرات معامل الامتصاص الخطي مع زيادة نسب الاشابة. كما يهدف الى حساب تابع التجزئة بتابعة درجة الحرارة بالنسبة لكل من أيونات الكالسيوم والسيليكون.

## طرائق البحث ومواده:

## أولاً: طريقة تحضير الفلم من الفرايت العقيقي:

يتم تحضير العينة على مرحلتين:

a- تحضير مسحوق من جزيئة الفرايت العقيقي  $YIG$ :  $Y_3Fe_5O_{12}$  بطريقة Sol-Gel:

تأخذ نترات إيتريوم  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، ونترات الحديد  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، وحمض الستريك  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  أو  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$  من شركة (Alfa) بنقاوة عالية من أجل تحضير المركب  $YIG$ . تُحلّ النسبة الوزنية من النترات في بيشر عند المستوى 50 ml من إيزوبروبانول، ثم توضع على سخان مغناطيسي عند درجة حرارة  $50^\circ C$  مع الخلط المستمر وبسرعة دوران (250 rpm)، حتى الحصول على محلول متجانس. ثمّ تأخذ النسبة الوزنية بين حمض الستريك  $C_6H_8O_7$  والنترات بحيث تحقق نسبة الخلط 3/4. بعد ذلك نضيف الأمونيا  $NH_4OH$  ونقوم بخلطه مع المسحوق بدرجة حرارة  $80^\circ C$ ، نستمر بعملية الخلط وإضافة الأمونيا وذلك لرفع قيمة pH من (0 - 8) ثم نتابع التسخين والخلط ورفع درجة الحرارة إلى درجة  $90^\circ C$  وذلك حتى يتحول المحلول السابق إلى جلّ أخضر لزج، ومن ثم نرفع درجة حرارة الجلّ إلى  $200^\circ C$  حتى يتحول الجلّ السابق إلى بودرة والتي تعالج في فرن خاص درجة حرارته تصل إلى أكثر من  $1000^\circ C$  لمدة ساعتين (2h) ونتركه يبرد بحرارة الفرن، بعد ذلك نقوم بطحن البودرة (المسحوق) جيداً حتى نحصل على مسحوق حبيباته صغيرة جداً من مرتبة المكرون.

## b- تحضير عينة الأفلام الرقيقة:

نقوم أولاً بعملية تنظيف الركيزة الزجاجية حيث توضع الركيزة في حمض HCl تركيزه (1 mol/Liter) ولمدة 15 min، بعد ذلك يتم وضعها في ماء مقطر لمدة 20 min وذلك من أجل غسل الركيزة وإزالة ما تبقى من آثار الحمض أو أي آثار أخرى. ثمّ نقوم بتجفيف الركيزة بوساطة ورق تنشف خاص، بحيث تكون الركيزة نظيفة تماماً وجاهزة لتغطيتها بالفيلم المراد تشكيله (أي حسب العينة المراد دراستها). بعد ذلك، تُرسّب العينة المطلوبة على الركيزة، وذلك بعد وضعها في محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الماء لمدة 20 min.

## ثانياً: تعاريف ومفاهيم أساسية:

تعرّف طاقة التأين بأنها الطاقة اللازمة لنزع الكترول ما خارج أيون معطى من سويته الطاقية، بينما تعرّف طاقة الاثارة بأنها الطاقة اللازمة لأثارة الكترول ما من سويته الأرضية إلى السوية المثارة الأولى.

توصف درجة التأين (التشرد) وفق علاقة Saha التي تربط بين درجة التأين ودرجة الحرارة (°K)، حيث تُعرّف درجة التأين بأنها النسبة بين عدد الجسيمات المتشردة  $N^+$  إلى عدد الجسيمات الكلية (عدد الجسيمات المتشردة مضافاً إليها الجسيمات المعتدلة)، وذلك وفق العلاقة الآتية:

$$x_I = \frac{N^+}{N + N^+} \quad (1)$$

عند ادخال كلوريد المعدن أو نترات أو أكاسيد فإن الآليات التالية تظهر خلال عملية المعالجة الحرارية كما يبينها الجدول 2:

جدول 2: أليات التبخر، والتفكك، والاثارة، والتشرد [4,3].

التبخر	$[MeX] \leftrightarrow MeX$
التفكك	$MeX \leftrightarrow Me + X$
الاثارة	$Me \leftrightarrow Me^*$
التشرد أو التأين	$Me \leftrightarrow Me^+ + X$

جدول 3: يبين طاقة التأين من الدرجة الأولى حتى الرابعة للكالسيوم والسيليكون [5].

$E$ (eV) العنصر	I	II	I+II	III+IV
Ca	6.11	11.87	-	-
Si	8.15	16.34	24.49	78.58

جدول 4: التوزيع الالكتروني الذري والايوني [6].

التوزيع الذري	الشوارد
Si: $[Ne]3s^2p^2$	$Si^{4+}: [Ne]$
Ca: $[Ar]4s^2$	$Ca^{2+}: [Ar]$

### ثالثاً: معادلة ساها والتعريف بها (Saha Equation)

تعطى النسبة بين عدد الذرات في السوية المتشردة  $(i+1)$  الى عدد الذرات في السوية المتشردة  $i$  بدلالة توابع التجزئة  $Z_i$ ، ودرجة الحرارة المطلقة  $T$ ، وطاقة التأين  $E_i$ ، والتركيز الحجمي للإلكترونات  $n_e$  [7].

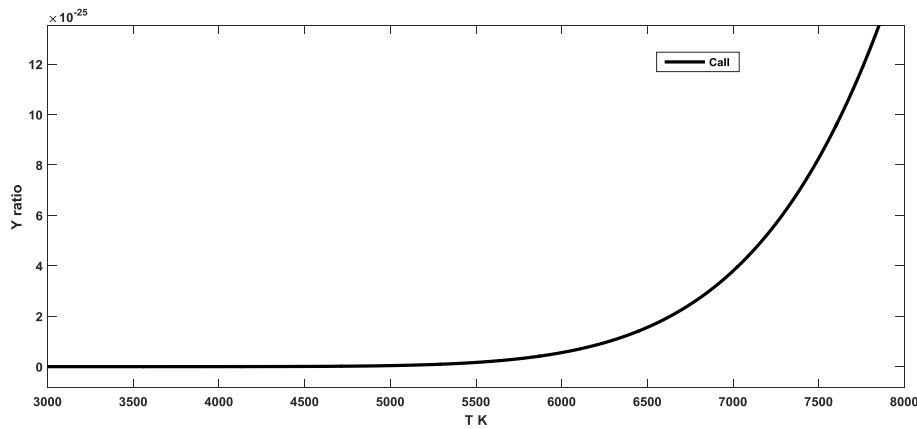
$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = \frac{2}{n_e} \left( \frac{Z_{i+1}}{Z_i} \right) \cdot \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

$$Z = \sum_{s=1}^{\infty} g_s e^{-(E_s - E_1)/kT} \quad (3)$$

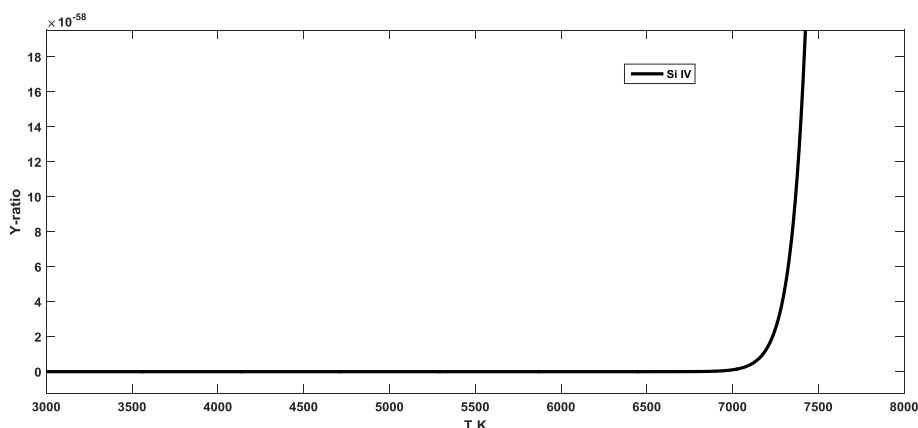
حيث أن:

$h$ : ثابتة بلانك،  $g_s$  الوزن الإحصائي للسوية ذات الطاقة  $E_s$  والارضية  $E_1$  [4,3].

يبين الشكلين (1) و (2) تغيرات المقدار  $Y = \frac{N_{i+1}}{N_i}$  بدلالة درجة الحرارة المطلقة.



الشكل (1): يظهر سلوك نسبة التأين مع تغير درجة الحرارة للكالسيوم.



الشكل (2): يظهر سلوك نسبة التأيين مع تغير درجة الحرارة للسيليكون.

تم الحصول على هذين المخططين بكتابة كود بلغة *Matlab* المدون في الصفحة الأخيرة. ونلاحظ من هذين المخططين أن نسبة تأين السيليكون أصغر بكثير من نسبة تأين الكالسيوم في المجال (3000 – 8000) K، عند نفس كثافة الغاز الإلكتروني  $n_e = \frac{P_e}{kT}$  وذلك من أجل ضغط غاز الكتروني مثالي عند درجة الحرارة  $p_e = 15 \text{ Dyne.cm}^{-2}$  عند درجة الحرارة 5780 K [8].

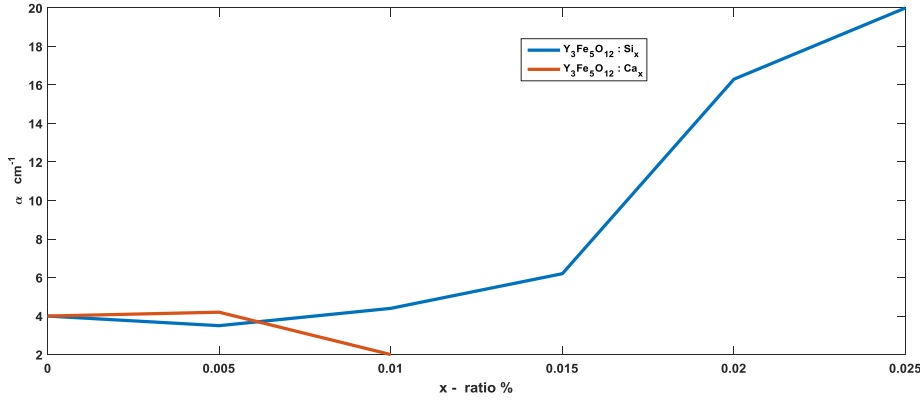
وتنص معادلة *Saha* على أن زيادة تركيز الإلكترونات الحرة  $n_e$  تؤدي إلى تصادمات أكثر مع شوارد الأصلية، وبالتالي إمكانية إعادة الاتحاد من جديد بمواقعها الأصلية أكثر مما يؤدي إلى تخفيض معدل التشرذم [6,5]. وتبين بالتجربة أن أيونات  $[Ar]: Ca^{2+}$  هي أيونات مانحة لأيون الحديد الثلاثي  $Fe^{3+}$ ، أي أن أيونات  $Ca^{2+}$  تحول أيونات الحديد الثلاثي إلى أيونات ثنائية  $Fe^{2+}$ ، أي تنقص الكثافة الإلكترونية (انظر الجدول 5)، أما أيونات السيليكون  $[Ne]: Si^{4+}$  تعتبر أيونات آخذة، بمعنى أنها تحول أيونات الحديد الثلاثي إلى أيونات رباعية  $Fe^{4+}$  بكثافة  $n = \frac{q}{V}$ ، حيث يعتبر حجم الايون كحجم كرة.

جدول 5: يتضمن حسابات كثافة شحنات الايونات [9, 10]

الشوارد	$Ca^{2+}$		$Si^{4+}$		$Fe^{2+}$		$Fe^{3+}$		$Fe^{6+}$	
$n = \frac{q}{V} ; (\frac{C}{mm^3})$	52		2400		170		460		3900	
نصف القطر (pm)	114		40		77		63		39	
العناصر <i>Ca or Si</i>	20p	20e	14p	14e	26p	26e	26p	26e	26p	26e
الشوارد $Ca^{2+}$ or $Si^{4+}$	20p	18e	14p	10e	26p	24e	26p	23e	26p	20e

#### رابعاً: تأثير الاشابة على معامل الامتصاص الخطي:

يبين الشكل (3) تغيرات معامل الامتصاص الخطي  $\alpha$  مع نسب التركيز من  $Ca^{2+}$  و  $Si^{4+}$ . يتناسب معامل الامتصاص الخطي عكسا مع طول موجة الضوء المستخدم، وطرذا مع الجذر التربيعي للناقلية الكهربائية التي بدورها تتناسب مع تركيز حاملات الشحنات (الالكترونات)، [11, 12, 13]. نلاحظ من التوزع الالكتروني حسب الجدول 4 أن شاردتي الكالسيوم، والسيليكون مستقرتين لكن تعتبران محرّضتين لشوارد الحديد الموجودة في صيغة الفرايت العقيقي.



الشكل (3): تغيرات معامل الامتصاص الخطي للفلم عند طول موجة ليزر  $\lambda=1.15 \mu m$ ، وسماكة ربع طول موجة  $d=0.2875 \mu m$

#### النتائج والمناقشة

1- نلاحظ من الشكل (3) عند زيادة محتوى شوارد الكالسيوم الى 0.01% يتناقص معامل الامتصاص مما يشير الى تناقص الناقلية لكن السلوك عكس ذلك عند زيادة نسبة السيليكون مما يدل على أن شوارد السيليكون لها سلوك آخذ أي تحوّل  $Fe^{3+}$  إلى  $Fe^{4+}$ ، بينما شوارد الكالسيوم لها سلوك مانح، تحوّل  $Fe^{3+}$  إلى  $Fe^{2+}$ .

2- عند درجة الحرارة نفسها فإن الايون ذو نصف القطر الصغير يميّز بكثافة الكترونية كبيرة (الالكترونات مزدحمة)، ويؤدي ذلك إلى المفعولين:

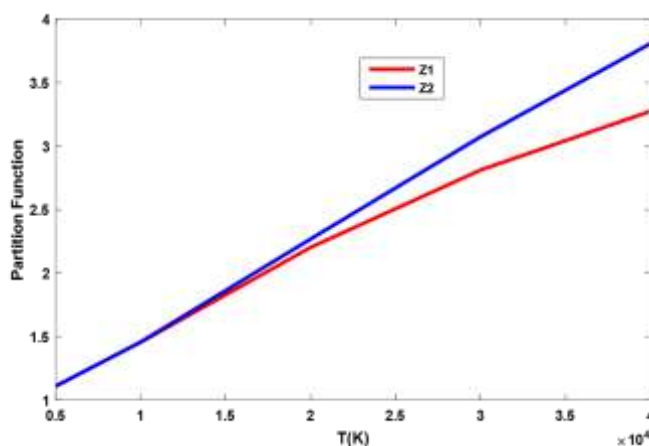
- عندما تكون  $n_e$  كبيرة ودرجة الحرارة نفسها يكون معدل التأين أقل.
  - إذا كانت كثافة الالكترونات عالية جدا فإنها تتأثر بوجود النوى المجاورة مما يجعل طاقة ارتباطها أقل.
- 3- دراسة تغيرات تابع التجزئة بدلالة درجة الحرارة في المجال K (5000 – 40000) مبيّنة في الجدولين (7) و (8) جدول 7: تغيرات تابع التجزئة بدلالة درجة الحرارة لأيون الكالسيوم عند كموني التشرّد الأول والثاني وفق الجدول 3 والمعادلة (3).

$Ca^{2+}$					
درجة الحرارة (K)	T1=5000	T2=10000	T3=20000	T4=30000	T5=40000
$Z_1$	1.1089	1.4549	2.2016	2.8112	3.2745
$Z_2$	1.1089	1.4563	2.2676	3.0730	3.8077

جدول 8: تغيرات تابع التجزئة بدلالة درجة الحرارة لأيون السيليكون عند كمونات تشتد من الأول حتى الرابع.

$Si^{4+}$					
درجة الحرارة (K)	T1=5000	T2=10000	T3=20000	T4=30000	T5=40000
$Z_1$	1.1089	1.4562	2.2496	2.9761	3.5811
$Z_2$	1.1089	1.4563	2.2713	3.1109	3.9327
$Z_3$	1.1089	1.4563	2.2715	3.1170	3.9672
$Z_4$	1.1089	1.4563	2.2715	3.9709	3.9709

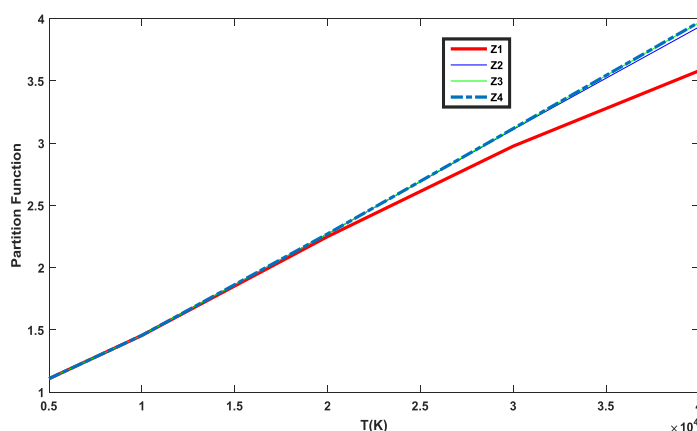
4- ويرسم منحنيات توابع التجزئة بدلالة درجة الحرارة لكلا الجدولين 7 , 8 يظهر سلوك هذين المنحنين كما في الشكلين (4) و (5)



الشكل (4): تغيرات تابع التجزئة بدلالة درجات الحرارة لأيون الكالسيوم

نلاحظ من الشكل (4) تأثير درجة الحرارة يبدأ عند الدرجة 15000 K، ويظهر هذا التأثير على قيم تابع التجزئة المحسوب عند كمون التشتد الأول والثاني، بينما يبين الشكل (5) تأثير درجات الحرارة على قيم تابع التجزئة عند كمونات التشتد الأربعة الواردة في الجدول 3. ويحصل التباين في هذا المنحني البياني عند درجة الحرارة 20000 K لأيون السيليكون.

وهذا يتوافق مع نتائج الشكلين (1) و (2) بما يخص ايونات الكالسيوم والسيليكون.



الشكل (5): تغيرات تابع التجزئة بدلالة درجات الحرارة لأيون السيليكون



## الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من هذا العمل النقاط التالية:

1. تبدأ نسبة التأين بالنسبة للكالسيوم بالارتفاع تدريجيا عند الدرجة 5250 K، وتكون قبل هذه الدرجة ثابتة تقريبا.
2. تبدأ نسبة التأين بالنسبة للسليكون بزيادة حاد عند الدرجة 7200 K.
3. من الدراسة الضوئية لمعامل الامتصاص الخطي تبين لنا أن أيون  $Ca^{2+}$  عبارة عن ايون مانح، لكن أيون  $Si^{4+}$  له دور أخذ.
4. يبدأ التباين في المنحنيات البيانية لتابع التجزئة بالنسبة لكمونات التشرذ للكالسيوم عند الدرجة 15000K بينما يظهر هذا التباين للسليكون عند الدرجة 20000 K.
5. نوصي باستخدام مطيافية مسباور من أجل التأكد من توزيع شوارد الحديد في بنية الفرايت العقيقي.

## ملحق

*% Matlab Code*

*clc; clear,close all ; clf;*

*syms T*

*me=9.11e-31; h=4.14e-15; k=8.617e-5; ne=1.9e19;*

*E\_Ca=11.87; E\_Si=78.58;*

*y=(2/ne) . \* (2\*pi\*me\*k\*T/h^2) . ^ (3/2) . \**

*exp(-E./(k\*T)) ;*

*ezplot(y, [3e3,8e3])*

*figure*

*ezplot(Y,[3e3,8e3]); %  $Y = \frac{N_{i+1}}{N_i}$*

## Reference:

- [ 1] SALLY MAHMOUD DEWIDAR, *Effect of substitution of transition elements ions on physical properties of some ferrite*, thesis of the degree of Master, Tanta University, Egypt, 2007.
- [2] JUSTIN R., NORA YANASAMY, et., *Magn. Magn. Material*, 2004.
- [3] MANFRED VON ARDENNE, GEHARD MUSIOL, SIEGFRIED REBALL, *Effekte der Physik und Ihre Anwendungen* , VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft ,Berlin, 1989.
- [4] ADLER B., *Analytikum*, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- [5] EHRENFRED BUTTER, et., *Sruktur und Bindung-Aggregierte Systeme und Stoff systematik*, VEB Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.
- [ 6] TURTON. *The physics of sold*, British Oxford New York, 2000.
- [ 7] SENIOR, *astrophysics Lab1: Line formation*, 2018.
- [ 8] BITTENCOURT J. A., *Fundamental of plasma physics*, Sao Paulo Brazil.
- [9] RAJENDRAS M., DEKAS S., et. *Magn. Magn. Material*, 2006.
- [10] HONGLIE ZHOA, JI ZHOUL, et., *Magn. Magn. Material*, 2004.
- [11] ZHONGIUM CHANG, HUA YANG, et., *Magn. Magn. Material*, 2007.
- [12] MICGAEL B., MAIK F., ET.M, *Algemeine und Anorganische Chemie* ,Springer Spektrum, 3. Auflage, 2016
- [13] BADR AL-AARAJ, NASSER ISMAIL, *using fitting process for determining saturation magnetization and magnetic anisotropic constants in BaM – hexaferrite*, Tartous University Journal for Research and Scientific Studies, 2019.