

## دراسة فيزيائية لبعض خواص مركبات حديديات الكوبالت - قصدير

أحمد بكري العايدي\*

فوزي عبد الكريم اكريم\*

يحيى محمد عباس\*

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v14i1.880>

### الملخص

لقد تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية بالإضافة إلى التركيب لأربع مركبات حديدية ذات النظام  $(Co_{1+x}Sn_xFe_{2-2x}O_4)$  والذي يحتوي على كميات مختلفة من عنصري الكوبالت والقصدير حيث أن  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$  ، حيث تم أولاً تحضير عينات هذا النظام بطريقة السيراميك مستخدمين في ذلك أكاسيد كل من فلزات الكوبالت والقصدير والحديد بنقاوة 99% . لقد تم أولاً كبس هذه العينات ووضعها في فرن حراري عند  $1200^{\circ}C$  لمدة 24 ساعة . ثم تم دراسة تركيب هذه المواد المختلفة باستخدام جهاز الأشعة السينية ومن هذه الدراسة تبين لنا أن هذه المواد تتبع أحد التركيبات الحديدية الشهيرة وهو تركيب الأسنيل Spinel structure . وبعد ذلك استخدمنا لتحليل جهاز الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra . وتم بعد ذلك استخدام جهاز مطياف موسباور Mossbauer spectra لمعرفة الحالة المغناطيسية التي تتبعها هذه التركيبات فتبين أن ثلاث تركيبات من هذا النظام تتبع الحالة البارامغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة ، بينما المركب الأخير والذي تزيد فيه نسبة الحديد يكون فري مغناطيسي Ferrimagnetic عند درجة حرارة الغرفة ، بعد ذلك تم تحليل النتائج والتي حصلنا عليها باستخدام طريقة ريتفلد الشهيرة (Reitveld method) في علم البلورات .

Key words: ferrites, ceramic technique, firing process, soaking time, spinel structure, Mossbauer spectra, Infrared spectroscopy, and Reitveld method.

\* قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا ، ص.ب. 919 .

© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لسياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي 4.0 CC BY-NC

## المقدمة

لمركبات نظام :

( $Co_{1+x} Sn_x Fe_{2-2x} O_4$ ) الحديدي الأهمية التكنولوجية العظمى نظراً لعدد من صفاته الفيزيائية الجيدة والمطلوبة ، منها على سبيل المثال امتلاكه لصفة مغناطيسية التشبع العالية وكذلك النفاذية المغناطيسية العالية أيضاً . هذه الصفات بالإضافة إلى درجات انصهارها العالية تجعلها مناسبة ومطلوبة جداً في التكنولوجيا كصناعة قلوب المحولات الكهربائية المستخدمة في الجهد العالي . كما تستخدم سبائك منها لصناعة ملفات الاستقبال في الأجهزة الكهربائية وكذلك المفاتيح الكهربائية ذات المقاومة العالية ، كما أن هذه المواد تستخدم كأوساط لتخزين الطاقة [1, 2] . عموماً فإن طرق تحضير مثل هذه المواد تنقسم إلى نوعين وهما [3] :

**الطريقة الأولى :** طريقة السيراميك ، وهذه الطريقة تتطلب حرق العينات في درجات حرارة مرتفعة وهي الطريقة المعتادة والتي حضرت بها هذه العينات .  
**الطريقة الثانية :** الطريقة الكيميائية ، والتي تتطلب ظروف تحضيرية معينة لكي تتم التفاعلات

الكيميائية بين المكونات الداخلة في التفاعل ، وهي طريقة غير معتادة . فمن خلال مراجعة الأبحاث السابقة في هذا المجال وجدنا أنه من الصعوبة تحضير مركب :

( $Co_{1+x} Sn_x Fe_{2-2x} O_4$ ) بالطريقة الكيميائية [4] .

لقد قمنا في هذا البحث بدراسة الموضوعات الآتية :

- I- تحضير المركب ( $Co_{1+x} Sn_x Fe_{2-2x} O_4$ , with  $x = 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1$ ) بطريقة السيراميك المعتادة .
- II- قياس العينات بوسائل الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء ومطياف موسباور .
- III- استخدام طريقة ريتفلد لتحليل النتائج باستخدام الكمبيوتر .

## المواد وطرق البحث

### 1- تحضير العينات

يحتوي النظام ( $Co_{1+x} Sn_x Fe_{2-2x} O_4$ ) والذي نحن بصددته على أربع مركبات مختلفة طبقاً للقيمة  $x = 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1$  وهذه المركبات هي :

1)  $Co_{1.25} Sn_{0.25} Fe_{1.5} O_4$ , 2)  $Co_{1.5} Sn_{0.5} Fe_1 O_4$  3)  $Co_{1.75} Sn_{0.75} Fe_{0.5} O_4$  4)  $Co_2 Sn O_4$

كما هو مبين في جدول (1) .

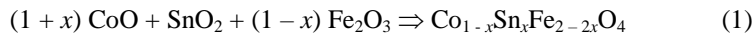
جدول 1 مركبات العينات المستخدمة

No	Ratio	Structure
Co <sub>1+x</sub> Sn <sub>x</sub> Fe <sub>2-2x</sub> O <sub>4</sub>		
1	0.25	Co <sub>1.25</sub> Sn <sub>0.25</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>
2	0.50	Co <sub>1.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>4</sub>
3	0.75	Co <sub>1.75</sub> Sn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>
4	1.00	Co <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>

**I- الخلط (Mixing):** وهي الخطوة الأولى

حيث تخلط أكاسيد كل من فلزات الكوبالت والقصدير والحديد معاً حسب أوزانها الذرية مع التقليد المستمر والجيد لها ، كما في معادلة (1) والمبينة أدناه . ثم يلي تحويل هذه المركبات من حالة البودرة السائبة إلى حالة متماسكة وذلك بكبسها على شكل كبسولات صغيرة ذات قطر [سم باستخدام ضغط مناسب في درجة حرارة الغرفة .

كما أشرنا سابقاً ، لقد تم تحضير عينات هذه الأنظمة بطريقة السيراميك المعتادة . وطريقة السيراميك هذه عبارة عن ثلاث خطوات رئيسية متتالية [5, 6] وهي :



معرفة التركيب الجزيئي وكذلك معرفة النسب الكيميائية للمواد الداخلة في التفاعل الكيميائي للنظام الذي نحن بصده . وجهاز الأشعة تحت الحمراء يرسم كثافات الأشعة الساقطة على العينات كدالة في العدد الموجي لها . ويكون في الرسم قمم مختلفة القيم حيث أن كل قمة تمثل نطاق معين داخل العينة [7, 8] .

**II- الحرق (Firing):** يتم بعد ذلك حرق هذه العينات في درجة حرارة 1200°C لمدة 24 ساعة حتى تتم التفاعلات الكيميائية في الحالة الصلبة (Solid state reactions) وبعد قياس كثافتها تكون حوالي 60% من القيمة النظرية المحسوبة لها .

**III- التشكيل (Forming):** بعد الحرق يتم تقطيع العينات في صورة الأقراص إلى أجزاء أقل بمقاسات مناسبة لأغراض القياسات الكهربائية والميكانيكية .

**3-2 مطياف موسباور**

تعد ظاهرة موسباور ، وبالتالي قياسات موسباور ، واحدة من أهم الظواهر التي تحدث للمواد الحديدية في علمي الفيزياء والكيمياء [9] . فباستخدام أجهزة موسباور يتم قياس التفاعلات الضعيفة التي تحدث بين أنوية وذرات المواد الحديدية - والتي لا يمكن قياسها بالطرق التقليدية

**2-2 مطياف الأشعة تحت الحمراء**

لقد أدت سهولة استخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء إلى انتشاره حيث أنه قد يستخدم في

### النتائج والمناقشة

#### 1- نتائج الأشعة تحت الحمراء

باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء تبين لنا أن تركيب هذا النظام بأنواعه الأربعة المختلفة هو الأسنيل (spinel structure) وهو أحد التركيبات العديدة المعروفة للمواد الحديدية . والأشكال من (4-1) والتي تم الحصول عليها باستخدام نتائج جهاز الأشعة تحت الحمراء تشير إلى التركيبات المختلفة للعينات الأربعة تحت الدراسة وهي :

العادية - وذلك باستخدام أشعة ذات تردد معين . وكذلك تم قياس سرعة دوبلر الإزاحية كدالة في كثافة أشعة جاما الساقطة عليها والمنتجة بواسطة جميع العينات المستخدمة في النظام :  
( $Co_{1+x} Sn_x Fe_{2-2x} O_4$ )  
وقد استخدمنا عنصر  $^{57}Co$  كمصدر لأشعة جاما والذي كان مختلط مع عنصر الباليديوم . لقد تم معايرة جهاز مطياف موسباور باستخدام شرائح حديدية مختبرة بعد كل قياس .

1)  $Co_{1.25}Sn_{0.25}Fe_{1.5}O_4$ , 2)  $Co_{1.5}Sn_{0.5}Fe_1O_4$  3)  $Co_{1.75}Sn_{0.75}Fe_{0.5}O_4$  4)  $Co_2SnO_4$   
حيث تبين لنا من هذه الأشكال الأربعة أن بها قيم حادة لشدة الأشعة الممتصة ، كما أنه لوحظ أثناء القياسات أيضاً أن نطاق حزم التردد المنخفض  $\nu_4$  يكون أصعب من نطاقات حزم الترددات الأخرى  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  ويظهر ذلك جلياً في رسومات جميع الأشكال . جدول (2) يبين قيم مواضع حزم

جدول 2 حزم الترددات المختلفة للعينات المستخدمة

No	Sample	$\nu_1$ (sec <sup>-1</sup> )	$\nu_2$ (sec <sup>-1</sup> )	$\nu_3$ (sec <sup>-1</sup> )	$\nu_4$ (sec <sup>-1</sup> )
1	$Co_{1.25}Sn_{0.25}Fe_{1.5}O_4$	586	418	275	239
2	$Co_{1.5}Sn_{0.5}FeO_4$	586	418	272	240
3	$Co_{1.75}Sn_{0.75}Fe_{0.5}O_4$	573	433	275	240
4	$Co_2SnO_4$	665	473	348	240

3- نتائج مطياف موسباور  
كالة في سرعة دوبلر الإزاحية ، حصلنا على شكل باستخدام جهاز مطياف موسباور ومن (5) الذي يوضح طيف العينة الأولى والتي تحتوي على 0.25 من عنصر القصدير حيث يتبين أنها تتفق خلال رسم كثافات أشعة جاما للعينات المستخدمة

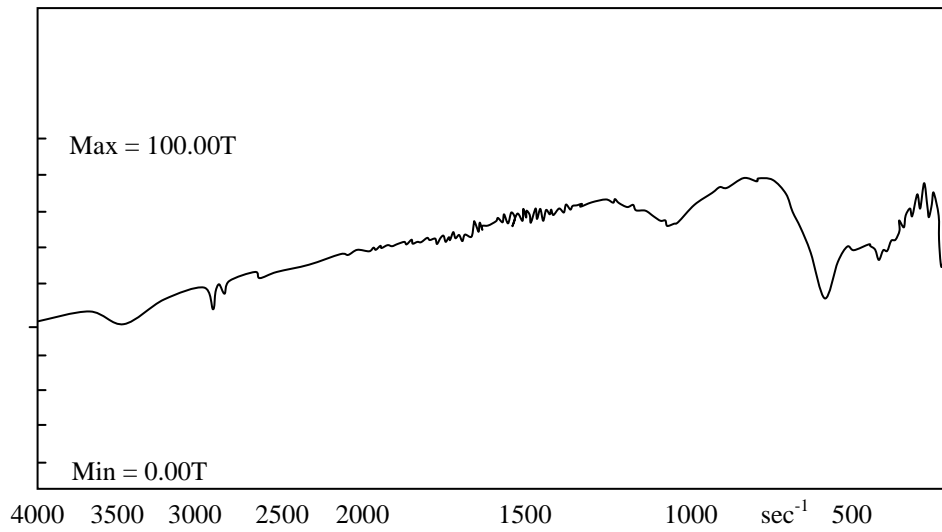
مع نموذج زيمان حيث يحتوي الشكل على شكلي (6, 7) . وبعد الحصول على نتائج تحليل منطقتين منفصلتين . وعند زيادة نسبة معدن الحارصين عن 0.25 كما هو في العينات الثلاثة الأخرى فإنها تمتلك خاصية ثنائية القطب الرباعي (Quadrupole doublets) كما هو مبين في

جدول 3 نتائج موسباور للعينات  $(Co_{1.25}Sn_{0.25}Fe_{1.5}O_4)$  المستخدمة

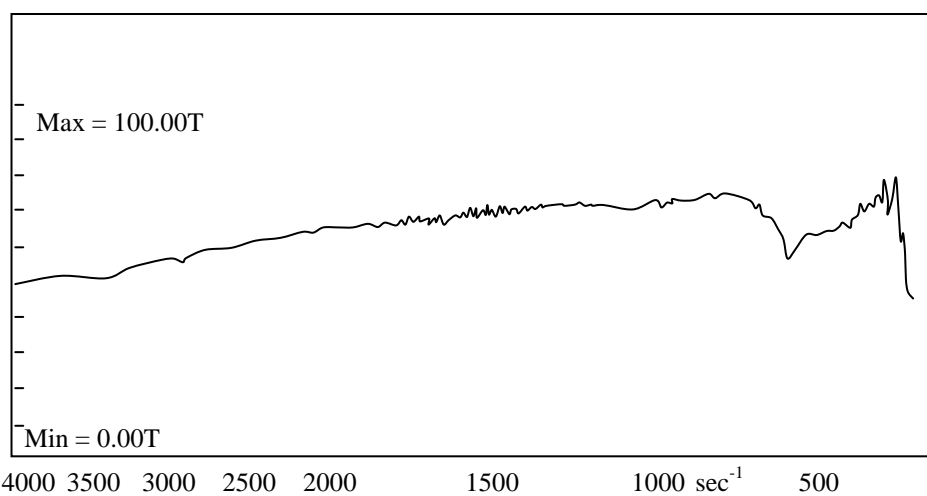
Site	Room temperature (RT%) values	Isomer shift (IR values)
A-site	0.66, 0.70, 0.61, 0.70, 0.66	0.370
B-site	1.90, 1.73, 1.30, 1.30, 1.73, 1.73	0.185

جدول 4 نتائج موسباور لكل من عينات  $(Co_{1.5}Sn_{0.5}FeO_4)$  and  $(Co_{1.75}Sn_{0.75}Fe_{0.5}O_4)$

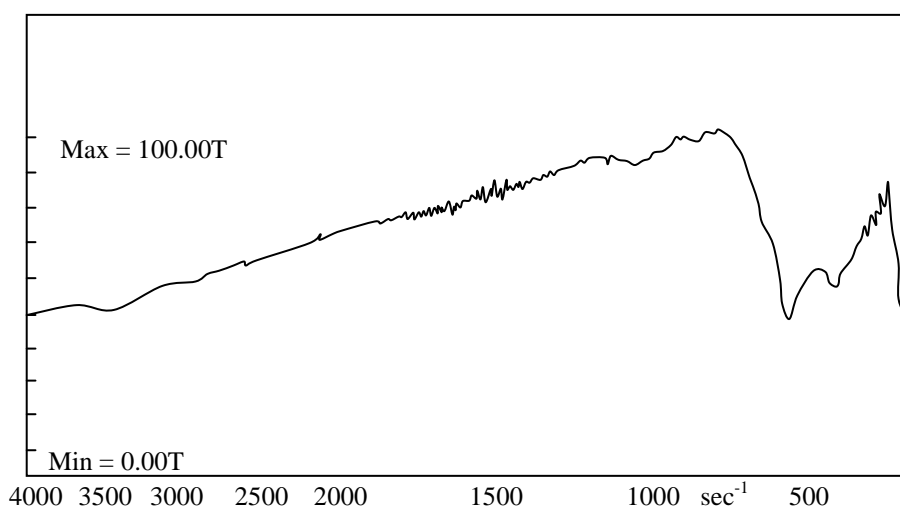
Site	$Co_{1.5}Sn_{0.5}FeO_4$			$Co_{1.75}Sn_{0.75}Fe_{0.5}O_4$		
	RT%	$\Delta V$	IS	RT%	$\Delta V$	IS
A	1.23	0.36	0.50	1.23	0.36	0.55
B	1.36	1.26	0.15	1.28	1.48	0.32



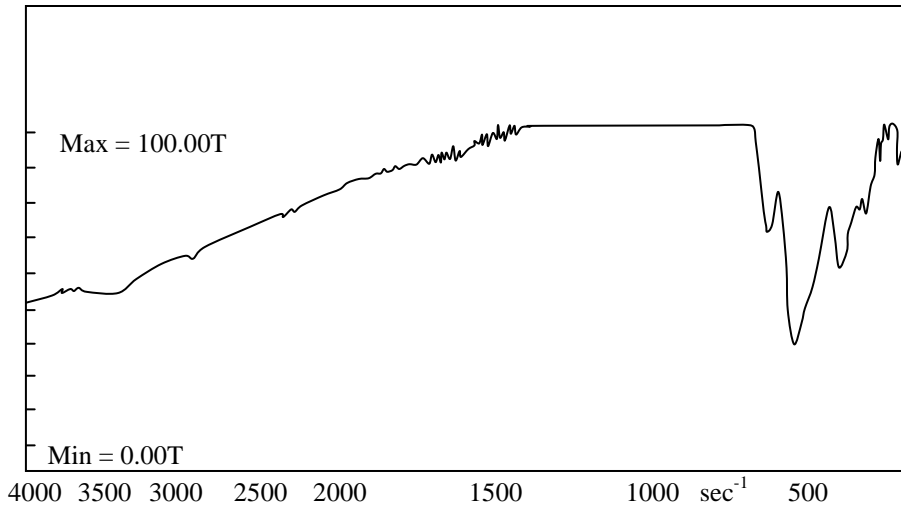
شكل 1 طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات  $Co_{1.25}Sn_{0.25}Fe_{1.5}O_4$



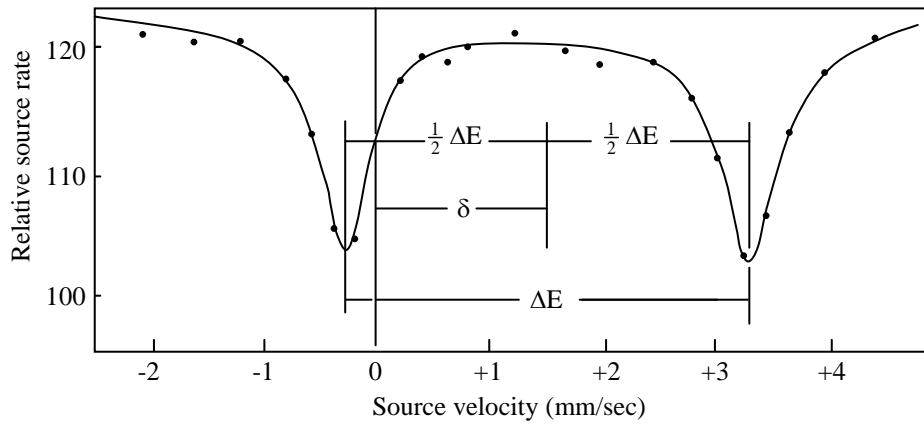
شكل 2 طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات  $\text{Co}_{1.50}\text{Sn}_{0.50}\text{FeO}_4$



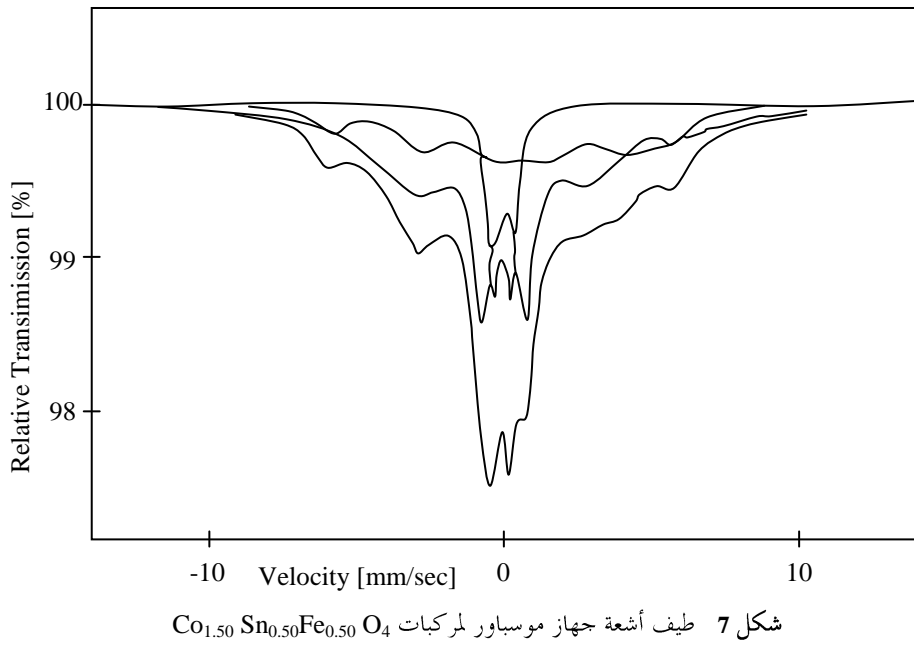
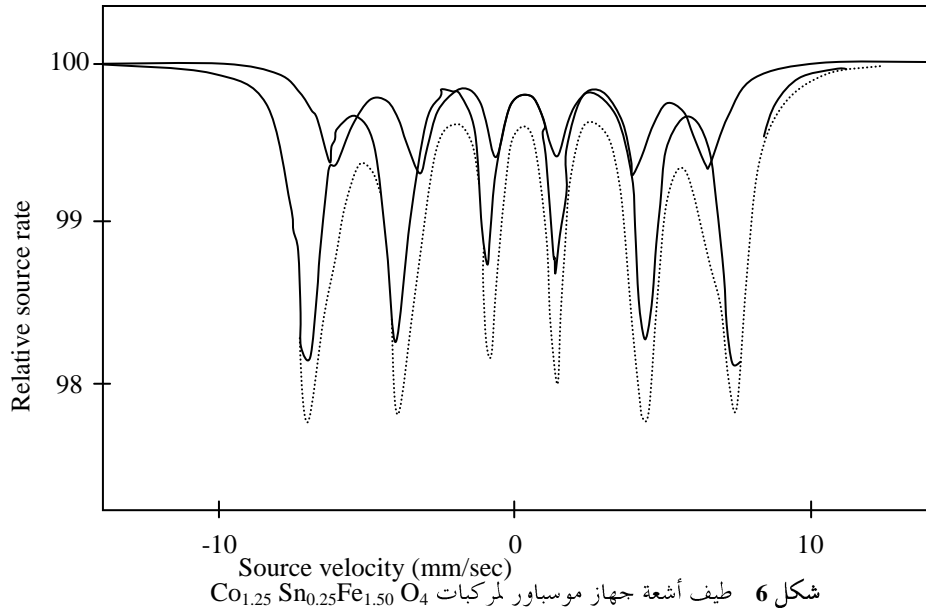
شكل 3 طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات  $\text{Co}_{1.75}\text{Sn}_{0.75}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_4$



شكل 4 طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$



شكل 5 انقسامات طيف امتصاصات مطياف موسباور الناتجة عن التدرج في المجال الكهربى  $\Delta E$  وظاهرة تعبير الإيزمر IS



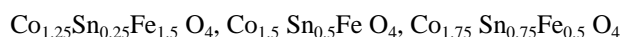


وجود منطقتين في الرسم للعينات كان متوقع من قبل ، وذلك لوجود شق أيون الحديد الثلاثي  $Fe^{3+}$  في موضعين مختلفين وهما : رباعي الأضلاع وثمانى الأضلاع (Tetrahedral site A, and Octahedral site B) في وضعين مختلفين للتركيب الواحد ، مما يعطي مؤشراً على أن هذه العينات تكون مغناطيسية في درجة حرارة الغرفة . ومن نتائج جهاز موسباور أجريت الحسابات لتحديد قيم متشابهات الإزاحة (Isomer shift) فتيين أما متساوية لكل من الوضعين (A, B) مما يتفق مع النتائج السابقة في هذا المجال [10] .

### الخلاصة

لقد تم اختيار المركب ذو النظام  $(Co_{1-x}Sn_xFe_{2-2x}O_4)$  وذلك من بين العديد من المركبات الحديدية المنتشرة ، حيث أن  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$  ، هذا المركب يحتوي على كميات مختلفة من عنصري الكوبالت والقصدير حيث استخدمت طريقة السيراميك بأكسيد كل من فلزات الكوبالت والقصدير والحديد بنقاوة جيدة 99% . بعد عمليات تحضير هذه المواد التي تشمل مراحل عديدة منها الخلط بنسب كيميائية مناسبة ثم الكيس في درجة حرارة الغرفة ووضع هذه المواد في فرن حراري عند  $1200^{\circ}C$  لمدة 24 ساعة . ثم بعد ذلك تمت دراسة تركيب هذه المواد المختلفة باستخدام جهاز الأشعة السينية حيث تبين أن هذه المواد جميعاً تتبع أحد التركيبات الحديدية الشهيرة وهو تركيب الأسنيل Spinel structure . وبعد ذلك استخدمنا للتحليل جهاز الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra . ومن ثم استخدم جهاز مطياف موسباور Mossbauer spectra لمعرفة الحالة المغناطيسية التي تتبعها هذه التركيبات حيث تبين أن الثلاث مركبات الأولى من هذا النظام وهي :

كما أنه يفسر ظاهرة انقسام رباعي القطب الملاحظ (والذي يرمز له بالرمز  $\Delta$ ) ، حيث أن التدرج في قيمة المجال الكهربائي للعينات المختلفة التي تحتوي على عنصر الحديد ناتج عن التوزيع الاسطواني غير المنتظم لكل من الإلكترونات الثلاثة التي تخص ذرة الحديد وشحنة الإلكترونات المجاورة له ، مع ملاحظة أن التركيب الإلكتروني المتماثل لشق أيونات الحديد  $Fe^{3+}$  لا تمتلكه ذرات عنصر معدن الحديد Fe . إن التدرج في قيمة المجال الكهربائي للعينات المختلفة الذي يظهره طيف موسباور تكون قيمته كبيرة في موضع B وصغيرة في موضع A لأنه في موضع B يكون هناك تماثل ثلاثي لشق أيون الحديد  $Fe^{3+}$  . ويكون ملاحظ من نتائج موسباور أيضاً أن قيم انقسام رباعي القطب تكون كبيرة في موضع B وصغيرة في



تنبع الحالة البارامغناطيسية (paramagnetic state) حرارة الغرفة أيضاً . بعد ذلك تم تحليل النتائج عند درجة حرارة الغرفة ، بينما المركب الأخير بالاستعانة بطريقة رتفلد الشهيرة (Reitveld method) وهو  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  الذي تزيد فيه نسبة الحديد يكون في علم البلورات باستخدام جهاز فري مغناطيسي Ferrimagnetic عند درجة الكمبيوتر .

### Some Physical Properties of Cobalt-Antimony Ferrites

F. A. Ikraiam<sup>(1)</sup>

A. B. Elaydy<sup>(2)</sup>

A. M. Abas<sup>(3)</sup>

#### Abstract

Different samples for ferrite compounds of system  $\text{Co}_{1+x}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ , where hence x takes values 0.25, 0.5, 0.75 and 1, were synthesized by using ceramic technique method from their metal oxides of their purity more than 99.9%. The firing process was done at temperature 1200°C, and a soaking time of about 24 hours. X-ray diffraction (XRD) patterns of all used samples showed the cubic phase of spinel structure. The infrared spectra results have been obtained and analyzed, also the frequency bands were assigned, and it was found to be compositional parameter. The Mossbauer spectra technique at room temperature also has been used, and it indicates that all the compounds are principally paramagnetic. Only the iron rich compound is order ferrimagnetically and has magnetic transition temperature higher than room temperature. The crystal structure was refined for all the samples using whole pattern-fitting analysis of Reitveld method.

<sup>(1)</sup> Omar Al-Mukhtar University, P.O. Box. 919.

<sup>(2)</sup> Omar Al-Mukhtar University, P.O. Box. 919.

<sup>(3)</sup> Omar Al-Mukhtar University, P.O. Box. 919.

## المراجع

- Alder. E. and H. Pfeiffer, Soft Ferrites Properties, *IEEE Trans. Mag.* 10, 172 (1974).
- Tsunekawa, Hiroshi, et al., Microstructure and properties of commercial grade ferrites, *IEEE Trans. Mag.* 15, 1855 (1976).
- G. Albanese, M. Carboucluo and G. Asti, Characteristics and uses of ferrites, *Appl. Phys.* 11, 174 (1976).
- Araki, Shigeo and Okutani, Katsunobu, *Ferrites2-the state of the ferrite industry* (1979).
- N. Greenwood and T. G. Gibb, *Mossbauer effect spectroscopy*, Chapman and Hall, London, (1971).
- T. G. Stijnntes, J. Klerk, C. J. M. Rooymans, A. Broese Vangroenou, R. F. Pearson, J. E. Knowleds and P. Rankin, Ferrite, *Proc. Internal. Conference* 191 (1970).
- T. G. Stijnties, J.Klerk, C. J. M. Rooymans, A. Broese Van Groenou, R. F. Pearson, J. E. Knowles and P. Rankin, Ferrites, *Proc. Internal. Conference* 199 (1970).
- G. M. Kalvius, and E. Kankeleit, "Recent Improvement in instrumentation and methods of Mossbauer Spectroscopy and its Application", *International Atomic Energy, Agency, Vienna*, 9 (1972).
- G. Kulkarni, and H. H. Joshi, *Solid State Commun.* 53, 1005 (1985).
- J. S. Baijal, C. Prakash, P. Kishan and K. K. Laroi, *J Phys. C: Solid State*, 17, 5993 (1984).
- Van Uitert, L.G., Low magnetic saturation ferrites for microwave applications, *J: Appl. Phys.*, 26, 1289 (1955).