

اصطناع مركبي فرايت الزنك والنحاس النانويين ودراسة خصائصهما البنيوية

ايناس احمد * د. عبلة الزعبي ** أ. د. ناصر سعد الدين ***

ملخص :

تم في هذا البحث تحضير مركبي فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ وفرايت النحاس $CuFe_2O_4$ النانويين انطلاقاً من الأكاسيد الأولية المكونة لهما بطريقة الاصطناع الصلب. تمت دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية وللمركبين المحضرين باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD). بينت دراسة انعراج الأشعة السينية أن درجة حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت الزنك $675^\circ C$ ولمركب فرايت النحاس $1000^\circ C$. أظهرت نتائج XRD أن مركب فرايت الزنك يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية ($Fd3m$) بينما يتبلور فرايت النحاس وفق بنية بلورية رباعية وينتمي لمجموعة التناظر الفراغية ($I41/amd$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لكل من فرايت الزنك وفرايت النحاس حيث كان $a = 8.3856^\circ A$ لفرايت النحاس و $a = 5.7858^\circ A$ و $c = 8.5815^\circ A$ لفرايت النحاس. كان الحجم الوسطي للحبيبات البلورية $31.9nm$ و $32.4nm$ لفرايت الزنك وفرايت النحاس على الترتيب.

كلمات مفتاحية : فرايت الزنك، فرايت النحاس، درجة الاصطناع، حجم الحبيبات.

* طالبة دراسات عليا (دكتوراه) في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

** أستاذ مساعد في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

*** أستاذ في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

Synthesis of Zinc and Copper ferrites nano compounds and study of their structural properties

*Enass Ahmad, Dr. Abla Al-Zoubi, Dr. Nasser Saad Al-Din,
University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria*

Abstract

In this research, the Zinc and Copper ferrites nano compounds were prepared from their primary oxides by the solid state reaction method. The structural properties of the primary oxides and the two prepared compounds were studied using X-ray diffraction (XRD) technique. XRD results showed that the optimum temperature of synthesis of zinc ferrite was 675 °C and for copper ferrite was 1000 °C. The results of XRD revealed that zinc ferrite crystallizes in a cubic crystal structure and belongs to the space group (Fd3m), while copper ferrite had a tetragonal crystal structure with a space group (I41/amd). The crystal lattice constants of zinc and copper ferrites were calculated. It was found that lattice constant was $a=8.3856^{\circ}\text{A}$ for copper ferrite, whereas the lattice constants were $a=5.7858^{\circ}\text{A}$ and $c=8.5815^{\circ}\text{A}$ for copper ferrite. The grain size of crystalline particles were 31.9nm and 32.4nm for zinc ferrite and copper ferrite, respectively.

Keywords: Zinc Ferrite, Copper Ferrite, synthesis temperature, grain size.

1 - مقدمة

جذبت مواد الأكاسيد المعدنية نصف الناقلية الثنائية في السنوات الأخيرة انتباه العديد من العلماء بسبب التطور الكبير الذي تشهده الأجهزة المعدنية والأجهزة الالكترونية القائمة عليها [1]، مما دفع الباحثين لدراسة خصائصها البنوية ولعل أهمها مواد الأكاسيد المعدنية الفريتية من نوع سبينل (Spinel) والتي تتشكل من اتحاد أكسيد الحديد مع أكسيد معدن ثنائي التكافؤ والشكل العام لها $M^{II}Fe_2O_4$ حيث تمثل M^{II} عنصر معدني ثنائي التكافؤ (Zn, Cu, Co, Ni,....) [2,3].

تصنف بنية فرايت السبينل إلى نوعين السبينل الطبيعي والمعكوس. في السبينل الطبيعي تشغل كاتيونات المعادن ثنائية التكافؤ M^{II} المواقع رباعية الوجوه، بينما تتوضع أيونات الحديد الثلاثية في مواقع ثمانية الوجوه. في بنية السبينل المعكوس تشغل كاتيونات M^{II} الثنائية التكافؤ مع نصف أيونات الحديد الثلاثي المواقع ثمانية الوجوه في بنية السبينل والنصف الآخر منها يشغل المواقع الرباعية [4,5].

تتميز مواد الفريت بخصائص فيزيائية وكيميائية هامة دفع لاستخدامها في مجال واسع من التطبيقات [3,5,6,7,8] منها الأجهزة المغناطيسية وأجهزة الترددات العالية والأجهزة الالكترونية ودارات التشغيل والمحفزات والذاكر المغناطيسية ذات الاستطاعات العالية، بالإضافة لاستخدامها في المجال الطبي الحيوي [9] والصناعي ومؤخراً تم استخدامها بشكل كبير في الحساسات ولاسيما الحساسات الغازية... [6].

يتم تصنيع مواد الفريت بعدة طرائق [2,6] منها طريقة Sol-Gel، طريقة الترسيب المشترك، وطريقة التذرية، والطريقة الهيدروحرارية، وطريقة الاصطناع الصلب [1,6] التي تعتبر من أفضل الطرائق المستخدمة في تصنيع مواد الفريت لسهولة العمل فيها فهي تعتمد على عملية طحن المواد الأولية ذات النقاوة العالية الداخلة في تركيب المركب المراد تشكيله وخطها للحصول على مزيج متجانس كيميائياً وبمعدات تحضير بسيطة ولا

تحتاج لوقت طويل للحصول على المركب المطلوب ولا تتطلب جهد كبير، بالإضافة إلى أنها منخفضة التكلفة [6] وتستغرق وقتاً أقل لإتمام عملية التحضير ولا تحتاج لأي محل لحل المواد.

تتميز مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل مركبات الفرايت بنقاوة عالية حيث يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة، كما ويتميز ببنية سداسية مستقرة كيميائياً وفيزيائياً وطاقة ارتباط أكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ [10,11]، مما جعله مادة مميزة لاستخدامه في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والأجهزة الالكترونية الضوئية [11].

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل من النوع p [12] ويملك بنية بلورية أحادية الميل ومجال محظور ضيق ضمن المجال $(1.2 - 1.9)eV$ [13] ويظهر نفاذية مغناطيسية جيدة دفعت لاستخدامه في المواد المغناطيسية والمكثفات وغيرها من التطبيقات مثل بطاريات الليثيوم (كأنود) والساعات الفائقة وتطبيقات الحساسات الغازية [12,13].

يتميز أكسيد الحديد بأنه نصف ناقل من النوع p وله خصائص هامة كالأستقرارية الكيميائية والنفاذية المغناطيسية حيث أن له عدة أطوار ($\alpha, \epsilon, \beta, \gamma$) كل منها يتميز بخصائص هامة وبنية بلورية مختلفة، ففي دراستنا يملك أكسيد الحديد بنية سداسية تنتمي للمجموعة الفراغية $R\bar{3}C$ ويستخدم في التطبيقات المغناطيسية والحفازات والحساسات الغازية ووسائط التخزين المغناطيسية [14].

أصبحت مواد الفرايت نوع سببيل تشغل أغلب الأبحاث الحالية [15] فتم تشكيل مركب فرايت الزنك ذو البنية المكعبية بطريقة الاصطناع الصلب من خلال خلط وطحن الأكسيدين الأولين أكسيد الزنك وأكسيد الحديد الداخلين في تركيب مركب الفرايت بإضافة الأسيوتون للحصول على مركب متجانس كيميائياً وفعال، حيث يتم الطحن لمدة 15 دقيقة

وبإضافة الأسيوتون لإتمام عملية الخلط وتكرر إضافته عدة مرات متتالية للحصول على مركب ذو سطح فعال (سطح نشط كيميائياً)، حيث يتميز مركب فرايت الزنك نوع سبينل بأنه أكسيد معدن نصف ناقل يملك نفاذية مغناطيسية عالية [16] ومجال طاقي ضيق (1.92 eV) [11,16]، بالإضافة للاستقرار الطوري [6,15] والناقلية الكهربائية العالية، مما جعله مادة واعدة لاستخدامه في تطبيقات الحساسات الغازية والأجهزة المغناطيسية وفي المجال الطبي والحيوي [16,15,11]. كما وتم تشكيل مركب فرايت النحاس بنفس طريقة تشكيل مركب فرايت الزنك حيث يعتبر من أهم مواد فرايتات السبينل المعكوس [17] وهو أكسيد معدن نصف ناقل من النوع p [18] ويمتلك مجال طاقي 1.4 eV [18] حيث يبدي انتقال طوري من بنية مكعبية إلى رباعية، مما حسن من خصائصه المغناطيسية والكهربائية لاستخدامه في التطبيقات المغناطيسية [17,19] والمكثفات الفائقة والمحفزات الحرارية وبطاريات الليثيوم [17] وموجه لأجهزة الأمواج الميكروية بسبب الخصائص العازلة عند الترددات العالية [18].

2 - أهداف البحث:

يهدف البحث إلى:

- 1 - تحضير مركبين من النوع $M^{II}Fe_2O_4$ (حيث تمثل M^{II} عنصر ثنائي التكافؤ وفي دراستنا Zn و Cu) بطريقة الاصطناع الصلب.
- 2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركبين المحضرين.
- 3 - دراسة الخصائص البنوية للمركبين المحضرين.

3 - مواد وطرق البحث:

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة:

- 1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001 gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1200°C .

3 - مرمدة لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) متصل مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - مواد كيميائية نقية: أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد النحاس نقاوته 99.2% وأكسيد الحديد Fe_2O_3 نقاوته 99% وأسيتون نقاوته 99%.

3 - 2 - تحضير العينات:

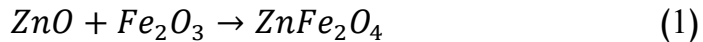
3-2-1- تحضير المركب ZnFe_2O_4 :

تم تحضير المركب ZnFe_2O_4 بطريقة الاصطناع الصلب، التي تعتمد على الخط الميكانيكي للأكاسيد الأولية المشكلة للمركب وفق الخطوات الآتية:
في البداية نقوم بوزن مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب ZnFe_2O_4 من أجل كمية مقدارها 5 gr مثلاً من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1)

Fe_2O_3	ZnO	الأكسيد
3.312	1.688	وزن الأكسيد (gr)

حيث تم حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب ZnFe_2O_4 بالاعتماد على المعادلة (1):



بعد أخذ الأوزان نقوم بوضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة بإضافة الأسيتون بغرض الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور

أساسي في الاصطناع. نكرر عملية إضافة الأسيوتون ثلاث مرات متتالية على الأقل بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيوتون في كل مرة.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة 500°C و 600°C و 650°C و 675°C و 700°C مدة ست ساعات. تمت دراسة طيف الانعراج لكل منها باستخدام جهاز (XRD).

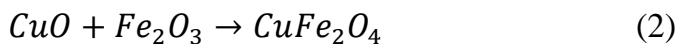
3-2-1- تحضير المركب CuFe_2O_4 :

تم تحضير المركب CuFe_2O_4 بطريقة الاصطناع الصلب، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية المشكلة للمركب وفق الخطوات الآتية: في البداية نقوم بوزن مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب CuFe_2O_4 من أجل كمية مقدارها 5 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة كما هو موضح بالجدول (2).

الجدول (2)

Fe_2O_3	CuO	الأكسيد
3.337	1.662	وزن الأكسيد (gr)

حيث تم حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب CuFe_2O_4 بالاعتماد على المعادلة (2):



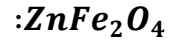
بعد أخذ هذه الأوزان نقوم بوضعها في هاون عقيق ويتم إتباع نفس الخطوات المتبعة في تحضير مركب فرايت الزنك. لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة 600°C و 700°C و 800°C

و 900°C و 950°C والدرجة 1000°C مدة ست ساعات، ودراسة طيف الانعراج لكل منها باستخدام جهاز (XRD).

4 - النتائج والمناقشة

1-4- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية :

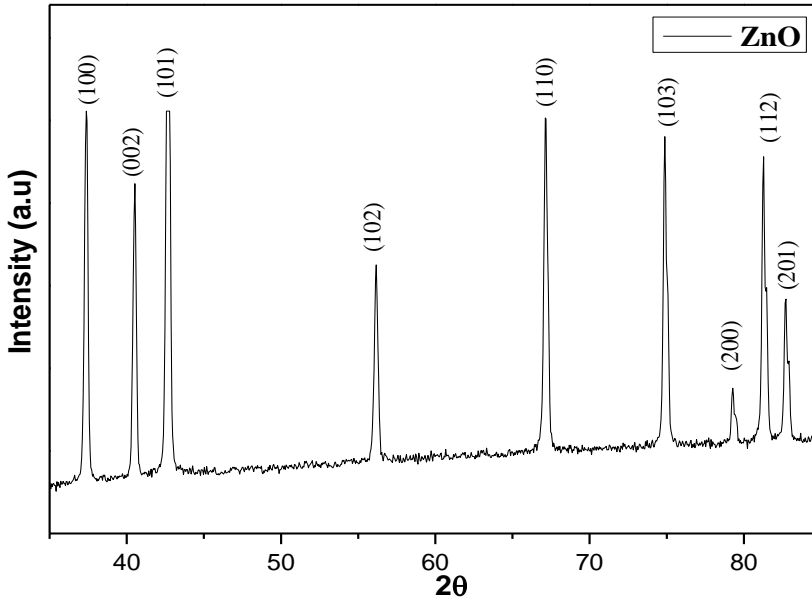
1-1-4- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب



تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $ZnFe_2O_4$ وهي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد الحديد Fe_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD .

• أكسيد الزنك ZnO

يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في اصطناع المركب $ZnFe_2O_4$ مع البطاقة المرجعية (رقم 36-1451) لأكسيد الزنك الموجودة في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج وكانت على النحو الآتي: (100) و (002) و (101) و (102) و (110) و (103) و (200) و (112) و (201).

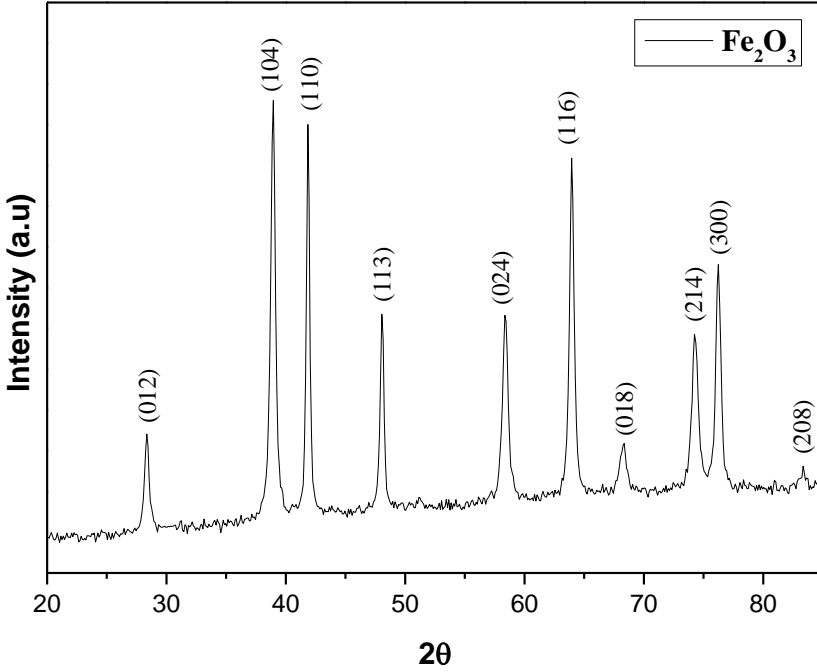
يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية (*Hexagonal*) نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك باستخدام العلاقة التي تربط البعد بين المستويات البلورية مع ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية [20]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الزنك $a = 3.238^\circ A$ و $c = 5.197^\circ A$.

• أكسيد الحديد Fe_2O_3

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الحديد المستخدم في عملية الاصطناع.

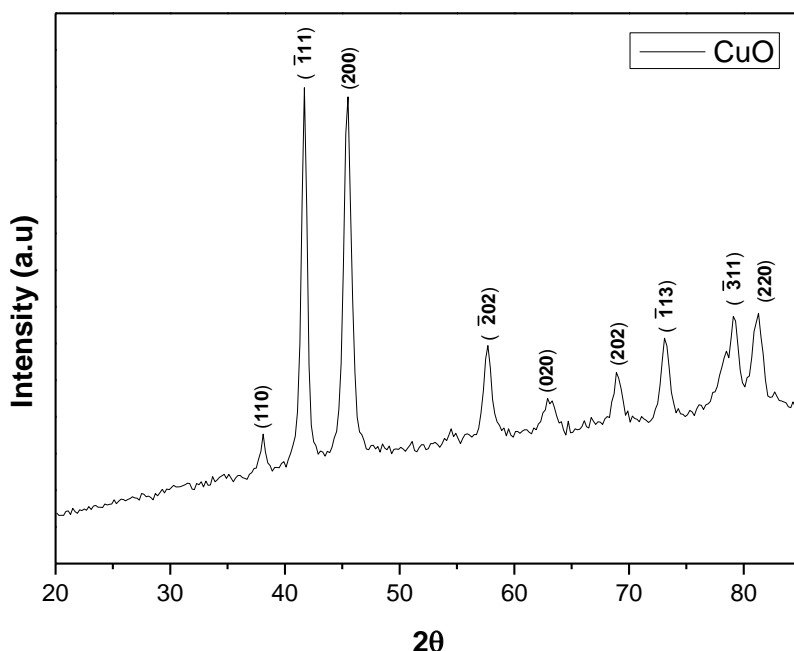


الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الحديد.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد الحديد بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 33-0664) وكانت على النحو الآتي: (012) و (104) و (110) و (113) و (024) و (116) و (018) و (214) و (300) و (208). يتبلور أكسيد الحديد وفق بنية سداسية وينتمي للمجموعة الفراغية ($R\bar{3}c$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية له باستخدام العلاقة (3) وكانت $a = 4.659^\circ A$ و $c = 13.673^\circ A$.

4-1-2- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $CuFe_2O_4$:

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $CuFe_2O_4$ وهي أكسيد النحاس CuO وأكسيد الحديد Fe_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية *XRD*. يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد النحاس بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 05-0661) وكانت على النحو الآتي: (110) و ($\bar{1}11$) و (200) و (202) و (020) و (202) و ($\bar{1}13$) و ($\bar{3}11$) و (220).

يتبلور أكسيد النحاس وفق بنية أحادية الميل وينتمي للمجموعة الفراغية (*C2/c*). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية له باستخدام العلاقة (4) [21]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (4)$$

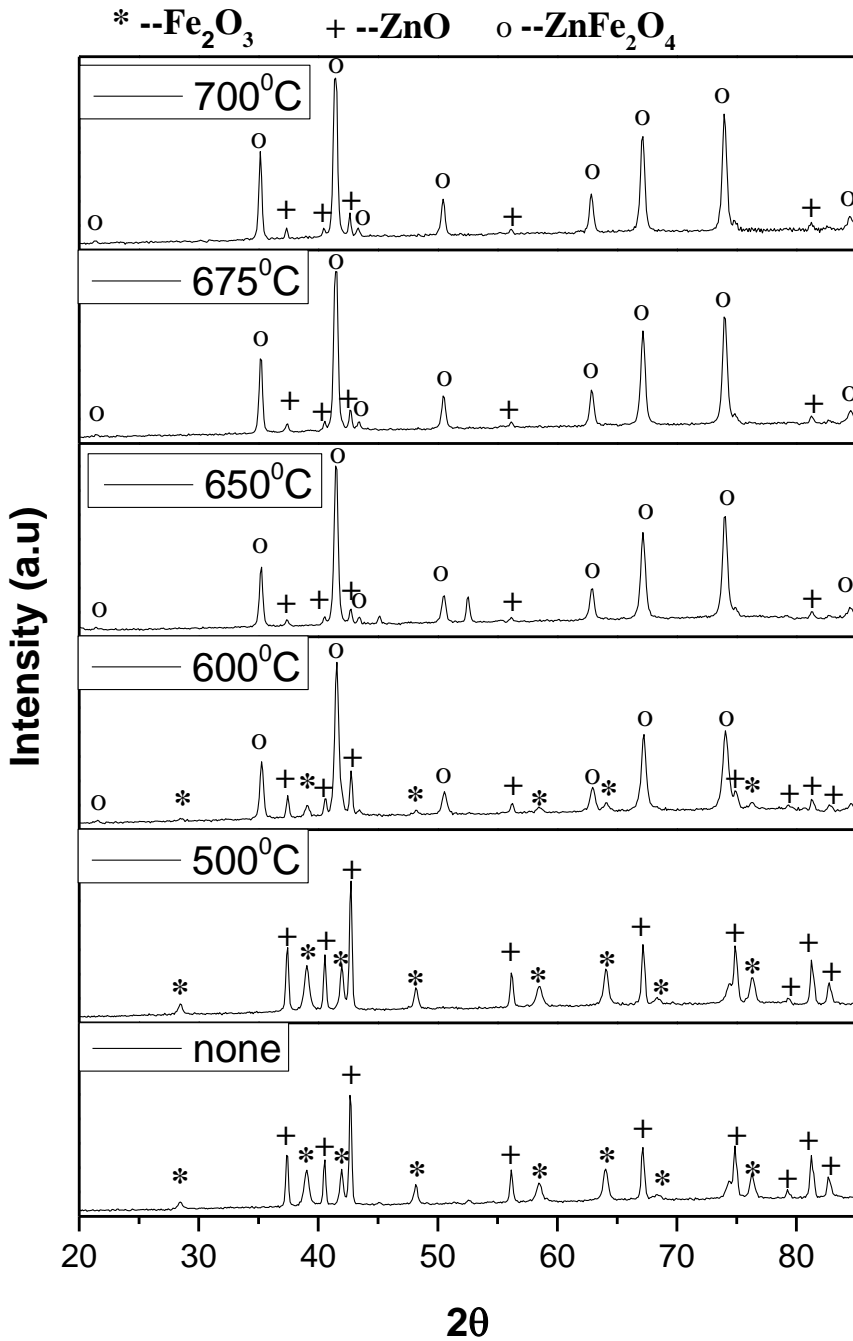
حيث $\beta = 99.47^\circ$

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد النحاس $a = 4.69^\circ \text{Å}$ و $b = 3.41^\circ \text{Å}$ و $c = 5.01^\circ \text{Å}$.

4-2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركبين المحضرين:

4-2-1- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnFe_2O_4$

تم تلدين المركب $ZnFe_2O_4$ المحضر من خلط أكاسيد المواد الأولية ZnO و Fe_2O_3 عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(500 - 700)^\circ C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدنة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnFe_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب ZnFe₂O₄ المملدن عند درجات حرارة

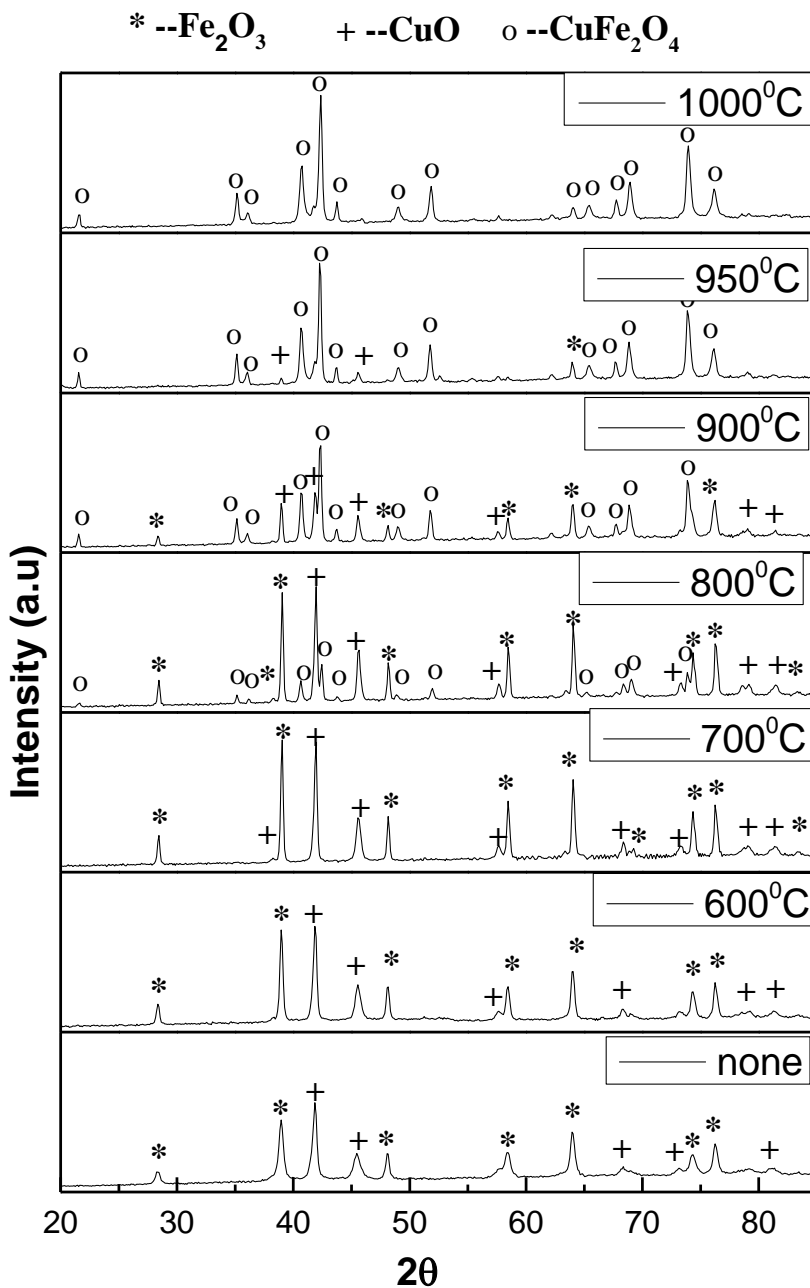
مختلفة مدة ست ساعات.

بمقارنة طيوف الانعراج التي تم الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية وللمركب الناتج من خلطهما لوحظ من الشكل (4) أن كل القمم الناتجة عند الدرجة 500°C تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 600°C لوحظ ظهور بعض القمم منخفضة الشدة للمركب مع بقاء أغلب قمم الأكاسيد الأولية ولكن بشدة أخفض وهذا يعني أن عملية تحول العينة لإنتاج المركب المراد تحضيره تحتاج إلى درجات حرارة أعلى.

بزيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 650°C نلاحظ ازدياد شدة قمم المركب وانخفاض شدة قمم المواد الأولية مع اختفاء البعض منها. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 675°C تبين زيادة شدة وحدة قمم المركب المحضر مع بقاء بعض القمم لأكاسيد الزنك بشدات منخفضة جداً وانزياح القمم نحو الزوايا الأكبر وللتأكد من درجة حرارة الاصطناع تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجات 700°C و 800°C و 900°C . تبين عدم حدوث تغيير في الطيف للمركب المحضر، مما يعني أن المركب مستقر حرارياً ضمن هذا المجال الحراري ومنه نستنتج أن أفضل درجة لاصطناع المركب هي 675°C .

4-2-2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب CuFe_2O_4

تم تلدين الأكاسيد المختلط CuFe_2O_4 من أكاسيد المواد الأولية CuO و Fe_2O_3 عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(600 - 1000)^{\circ}\text{C}$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات المدونة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD. يبين الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب CuFe_2O_4 المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



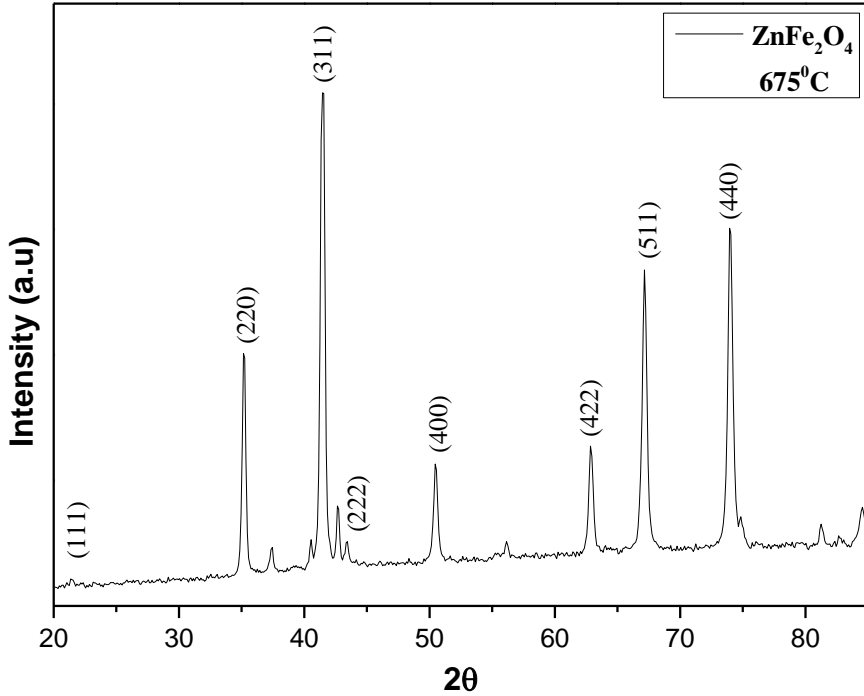
الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ المحضر والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

لدى مقارنة طيوف الانعراج التي تم الحصول عليها مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية والمركب الناتج من خلطهما لوحظ من الشكل (5) أن كل قمم الانعراج الناتجة عند الدرجة 600°C تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 700°C لم يلاحظ أيضاً ظهور أية قمم تعود للمركب CuFe_2O_4 ، وإنما كل القمم الناتجة عند هذه الدرجة تعود للمواد الأولية الداخلة في تشكيل المركب. لذا تم رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 800°C ، حيث لوحظ ظهور عدة قمم منخفضة الشدة تعود للمركب CuFe_2O_4 وانخفاض بعض شدات القمم التي تعود للأكاسيد الأولية. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 900°C تبين ظهور أغلب قمم المركب بشدات جيدة، مما يدل على بدء تشكل المركب مع بقاء بعض القمم العائدة للأكاسيد الأولية بشدات منخفضة. لذا تمت متابعة عملية تلدين العينة لاصطناع المركب عند درجات حرارة أعلى عند الدرجة 950°C فنلاحظ زيادة شدة القمم العائدة للمركب واختفاء أغلب القمم العائدة للأكاسيد الأولية وتناقص كبير في شدات القمم المتبقية. عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1000°C لوحظ اكتمال تشكل المركب حرارياً بشدات عالية. لم يلاحظ عند هذه الدرجة وجود أية قمم تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على أن الدرجة 1000°C هي درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب CuFe_2O_4 . عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1100°C حدث انصهار للمركب المحضر.

3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركبين المحضرين:

1-3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركب ZnFe_2O_4

يبين الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب ZnFe_2O_4 المحضر والمملدن عند الدرجة 675°C كونها الدرجة المثلى التي تم عندها الاصطناع.



الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnFe_2O_4$ الملدن عند الدرجة $675^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة -22-1012). تبين أن المركب $ZnFe_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية المكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية $Fd3m$ ويتشكل عند الدرجة $675^\circ C$.

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث $\lambda = 1.78897^\circ A$ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيمة ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة المعبر عنها بالمعادلة (5)[3]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (5)$$

ويحسب حجم وحدة الخلية بالعلاقة (6):

$$V = a^3 \quad (6)$$

يبين الجدول (3) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a وقرائن ميلر للمركب $ZnFe_2O_4$.

الجدول (3)

2θ	$d_{hkl}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	(hkl)
21.375	4.823	8.3540	(111)
35.188	2.959	8.3698	(220)
41.466	2.527	8.3800	(311)
43.391	2.420	8.3819	(222)
50.486	2.097	8.3898	(400)
62.889	1.715	8.4000	(422)
67.169	1.617	8.4023	(511)
74.010	1.486	8.4068	(440)

كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $a = 8.3856\text{Å}$. تم

حساب حجم وحدة الخلية وكانت قيمته مساوية لـ $V = 589.6547\text{Å}^3$.

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب $ZnFe_2O_4$ مع البطاقة المرجعية

ومع بعض الأعمال العلمية [1]. يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت الشبكة في هذا

العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (4)

[1]	البطاقة (22-1012)	هذا العمل	ثابت الشبكة
8.433	8.441	8.385	$a(\text{Å})$

تم حساب حجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة ديبيي شرر وفق المعادلة (7)[2]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

حيث D الحجم الحبيبي البلوري و K ثابت يعتمد على الشكل الخطي ويساوي 0.9 و λ

طول موجة منبع جهاز الأشعة السينية المستخدم و β عرض القمة عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان و θ زاوية الانعراج.

يبين الجدول (5) قيم كل من 2θ و β و D للمركب $ZnFe_2O_4$.

الجدول (5)

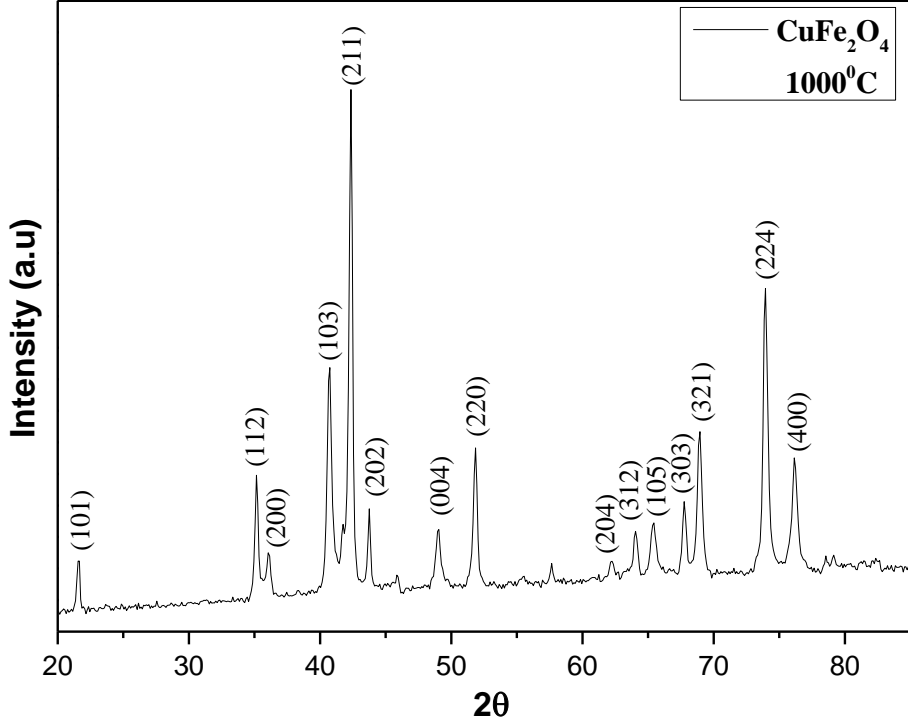
2θ	$\beta(^{\circ})$	$D(nm)$
21.375	0.5904	15.9
35.188	0.2952	32.8
41.466	0.2952	33.4
43.391	0.2952	33.6
50.486	0.3936	25.9
62.889	0.2952	36.6
67.169	0.2952	37.5
74.010	0.2952	39.1

وبالتالي فإن متوسط حجم الحبيبات للمركب $ZnFe_2O_4$ كان تقريباً 31.9 nm والمركب المحضر ذو بنية نانوية.

1-3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CuFe_2O_4$

يبين الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ المحضر

والملدن عند الدرجة 1000°C كونها الدرجة المثلى التي تم عندها الاصطناع.



الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ الملدن عند الدرجة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب $CuFe_2O_4$ بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 34-0425). تبين أن المركب $CuFe_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية $I41/amd$ ويتشكل عند الدرجة $1000^\circ C$. يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة المعبر عنها بالمعادلة (8) [3]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية بالعلاقة (9):

$$V = a^2c \quad (9)$$

يبين الجدول (6) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و c و قرائن ميلر للمركب $CuFe_2O_4$.

الجدول (6)

2θ	$d_{hkl}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	(hkl)
21.5588	4.7826		8.4984	(101)
35.1523	2.9621		8.5888	(112)
36.1079	2.8863	5.7725	–	(200)
40.6929	2.5726		8.6164	(103)
42.3417	2.4768		8.5584	(211)
43.7405	2.4013		8.6116	(200)
48.9794	2.1578		8.6313	(004)
51.8399	2.0463	5.7879	–	(220)
62.2278	1.7310		8.6419	(204)
64.0701	1.6863		8.6929	(312)
65.4055	1.6556		8.6392	(105)
67.7673	1.6044		8.6742	(303)
68.9379	1.5805		9.1319	(321)
73.9460	1.4872		8.6646	(224)
76.1923	1.4498	5.7991	–	(400)

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $a = 5.7858\text{Å}$ و $c = 8.5815\text{Å}$.

تم حساب حجم وحدة الخلية وكان مساوياً لـ $V = 287.2685\text{Å}^3$.

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب CuFe_2O_4 مع البطاقة المرجعية

ومع العمل العلمي [22]. يبين الجدول (7) مقارنة قيم ثوابت الشبكة في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (7)

[22]	البطاقة (34-0425)	هذا العمل	ثابت الشبكة
5.796	5.844	5.7858	$a(A^\circ)$
8.710	8.630	8.5815	$c(A^\circ)$

تم حساب حجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة ديبيي شرر باستخدام المعادلة (7).

يبين الجدول (8) قيم كل من 2θ و β و D للمركب $CuFe_2O_4$.

الجدول (8)

2θ	$\beta(^\circ)$	$D(nm)$
21.5588	0.2952	31.8
35.1523	0.2952	32.8
36.1079	0.2952	32.9
40.6929	0.2952	33.3
42.3417	0.3936	25.1
43.7405	0.2952	33.7
48.9794	0.2952	34.3
51.8399	0.2952	34.7
62.2278	0.2952	36.5
64.0701	0.3936	27.6
65.4055	0.2952	37.1
67.7673	0.3936	28.2
68.9379	0.3936	28.4
73.9460	0.3936	29.3
76.1923	0.2952	39.7

وبالتالي فإن متوسط حجم الحبيبات لمركب $CuFe_2O_4$ كان تقريباً $32.4nm$ وبالتالي

فإن المركب المحضر نانوي البنية.

الاستنتاجات:

- 1 - تم تحضير كل من مركب فرايت الزنك وفرايت النحاس بطريقة الاصطناع الصلب المنخفضة التكلفة وبمواد أولية سهلة بنجاح.
- 2 - تبين أن الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركبين يتبلور وفق البنية السداسية لأكسيد الزنك وأكسيد الحديد، والبنية أحادية الميل لأكسيد النحاس.
- 3 - أظهرت الدراسة أن حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ كانت $675^\circ C$.
- 4 - يظهر المركب $ZnFe_2O_4$ استقرار حراري في المجال $(675-900)^\circ C$.
- 5 - تبين أن درجة حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت النحاس $CuFe_2O_4$ هي $1000^\circ C$.
- 6 - وجد أن المركب $ZnFe_2O_4$ يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية ويتبلور المركب $CuFe_2O_4$ وفق بنية رباعية.
- 7 - وجد أن للمركبين المحضرين بنية نانوية حيث أن متوسط حجم الحبيبات وفق علاقة ديبيي شرر للمركبين $ZnFe_2O_4$ و $CuFe_2O_4$ كانت تقريباً $31.9nm$ و $32.4nm$ على الترتيب.

التوصيات:

- 1 - نوصي بدراسة الخصائص المغناطيسية والكهربائية للمركبين المحضرين.
- 2 - تحضير المركبين بطرائق أخرى ومقارنة النتائج.
- 3 - دراسة خصائص المركبين المحضرين كمادة حساسة للغازات.

- [1]-Cao, Y., Jia, D., Hu, P., & Wang, R. (2013). One-step room-temperature solid-phase synthesis of ZnFe₂O₄ nanomaterials and its excellent gas-sensing property. *Ceramics International*, 39(3), 2989-2994.9
- [2]- Dubey, H. K., & Lahiri, P. (2019, December). Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles by Sol-Gel Route. *In Macromolecular Symposia* (Vol. 388, No. 1, p. 1900025).
- [3]- Gabal, M. A., Katowah, D. F., Hussein, M. A., Al-Juaid, A. A., Awad, A., Abdel-Daiem, A. M., ... & Asiri, A. M. (2021). Structural and Magnetolectrical Properties of MFe₂O₄ (M= Co, Ni, Cu, Mg, and Zn) Ferrispinels Synthesized via an Egg-White Biotemplate. *ACS omega*, 6(34), 22180-22187.
- [4]- Tedjiekeng, H. M. K., Tsohnang, P. K., Fomekong, R. L., Etape, E. P., Joy, P. A., Delcorte, A., & Lambi, J. N. (2018). Structural characterization and magnetic properties of undoped and copper-doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by the octanoate coprecipitation route at very low dopant concentrations. *RSC advances*, 8(67), 38621-38630.
- [5]- Rathore, D., Kurchania, R., & Pandey, R. K. (2015). Gas sensing properties of size varying CoFe₂O₄ nanoparticles, *IEEE Sensors Journal*, 15(9), 4961-4966.
- [6]- Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(6), 1560.
- [7]-Shetty, K., Renuka, L., Nagaswarupa, H. P., Nagabhushana, H., Anantharaju, K. S., Rangappa, D., ... & Ashwini, K. (2017). A comparative study on CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄ and NiFe₂O₄: morphology, impedance and photocatalytic studies. *Materials Today: Proceedings*, 4(11), 11806-11815.
- [8]- Prajapat, P., Dhaka, S., & Mund, H. S. (2021). Investigation of the influence of annealing temperature on the structural and magnetic properties of MgFe₂O₄. *Journal of Electronic Materials*, 50(8), 4671-4677.
- [9]-Andhare, D. D., Jadhav, S. A., Khedkar, M. V., Somvanshi, S. B., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2020, October). Structural and chemical properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesised by chemical coprecipitation technique. *In Journal of Physics: Conference series* (Vol. 1644, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.

[10]- Pant, B. R. (2018). *A Comparative Study on P-type Nickel Oxide and N-type Zinc Oxide for Gas Sensor Applications* (Doctoral dissertation, ProQuest Dissertations Publishing).

[11]- Wang, S., Gao, X., Yang, J., Zhu, Z., Zhang, H., & Wang, Y. (2014). Synthesis and gas sensor application of ZnFe₂O₄-ZnO composite hollow microspheres. **RSC advances**, 4(101), 57967-57974.

[12]- Dar, M. A., Kim, Y. S., Kim, W. B., Sohn, J. M., & Shin, H. S. (2008). Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science**, 254(22), 7477-7481.

[13]- Hoa, N. D., Van Quy, N., Jung, H., Kim, D., Kim, H., & Hong, S. K. (2010). Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 146(1), 266-27.

[14]- Chirita, M., Grozescu, I., Taubert, L., Radulescu, H., & Princz, E. (2009). Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. **Chem. Bull.**, 54(68), 1-8.

[15]- Sun, B., Zhang, X., Zhou, G., Zhang, C., Li, P., Xia, Y., & Zhao, Y. (2017). Effect of Cu ions assisted conductive filament on resistive switching memory behaviors in ZnFe₂O₄-based devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 694, 464-470.

[16]- De Oliveira, R. C., Ribeiro, R. P., Cruvinel, G. H., Amoresi, R. C., Carvalho, M. H., De Oliveira, A. A., ... & Longo, E. (2021). Role of surfaces in the magnetic and ozone gas-sensing properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles: theoretical and experimental insights. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 13(3), 4605-4617.

[17]-Selima, S. S., Khairy, M., & Mousa, M. A. (2019). Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of CuFe₂O₄. **Ceramics International**, 45(5), 6535-6540.

[18]-Mohanty, D., Satpathy, S. K., Behera, B., & Mohapatra, R. K. (2020). Dielectric and frequency dependent transport properties in magnesium doped CuFe₂O₄ composite. **Materials Today: Proceedings**, 33, 5226-5231.

[19]- Mulud, F. H., Dahham, N. A., & Waheed, I. F. (2020, November). Synthesis and characterization of copper ferrite nanoparticles. **InIOP Conference Series: Materials Science and Engineering** (Vol. 928, No. 7, p. 072125).

- [20]-Sharma, N., Kumar, S., & Kumar, J. (2018). Synthesis and structural properties of ZnO doped nanoparticles prepared by hydrothermal method. **Integrated Ferroelectrics**, 186(1), 115-119.
- [21] - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [22]- Xing, Z., Ju, Z., Yang, J., Xu, H., & Qian, Y. (2013). One-step solid state reaction to selectively fabricate cubic and tetragonal CuFe₂O₄ anode material for high power lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 102, 51-57.