

## اصطناع المحاليل الصلبة $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ النانوية والنانوية ودراسة خصائصهما البنيوية

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

### ملخص :

تم في هذا البحث تحضير المحاليل الصلبة  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  النانوية، حيث  $x: [0 - 0.8]$  بخطوة 0.2، انطلاقاً من المركب  $ZnFe_2O_4$  المتشكل من الأكاسيد الأولية المكونة له وصولاً إلى المركب  $CuFe_2O_4$ ، بطريقة الاصطناع الصلب (الطريقة السيرميكية). تم دراسة تأثير أيونات النحاس على البنية البلورية والخصائص البنيوية للمركبات المحضرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD). بينت دراسة انعراج الأشعة السينية أن مركب فرايت الزنك يتبلور ببنية مكعبية متمركز الوجوه وينتمي لمجموعة التناظر الفراغية (F3dm) وأن المركب المتشكل يحافظ على البنية المكعبية حتى القيمة 0.8. يتبلور مركب فرايت النحاس ببنية رباعية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية  $I41/amd$ .

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية الأساسية للعينات المحضرة ووجد أنهما يتناقضان بازدياد تركيز أيونات النحاس. وازدادت الكثافة النظرية لمركبات المحلول الصلب مع زيادة قيمة  $x$ .

ازداد الحجم الوسطي للحبيبات البلورية مع ازدياد قيمة  $x$  ضمن المجال [29.5-37.08]nm.

كلمات مفتاحية : محلول صلب، ثابت الشبكة البلورية، الاصطناع الصلب، فرايت مختلط.

\* 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 nano $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ solid solutions 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 solid solution of the  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  nanocomposites ( $x$ : [0 – 0.8] with a step of 0.2) were prepared from  $ZnFe_2O_4$  compound that synthesized from their primary oxides, until it reached to  $CuFe_2O_4$  by the Solid state reaction method (ceramic method). The effect of copper ions on the crystal structure was studied, and the structural properties were studied using the X-ray diffraction (XRD) technique. The X-ray diffraction study showed that the zinc ferrite crystallizes in a FCC cubic crystal structure and belongs to the space group (Fd3m). It was found that the crystalline structure of the compound is cubic with the increase in the amount of substituted copper until 0.8. The copper ferrite had a tetragonal crystal structure with a space group ( $I41/amd$ ). The crystalline lattice constants and unit cell volumes were calculated and it was found that their values decreased with the increase of the copper ions concentration. The density of solid solution compounds increased with the increase of the copper ions concentration. The average grain sizes increased with the increase of the copper ions concentration within the range [29.5-37.08]nm.

**Keywords:** solid solution, lattice constant, solid state reaction, mixed ferrite.

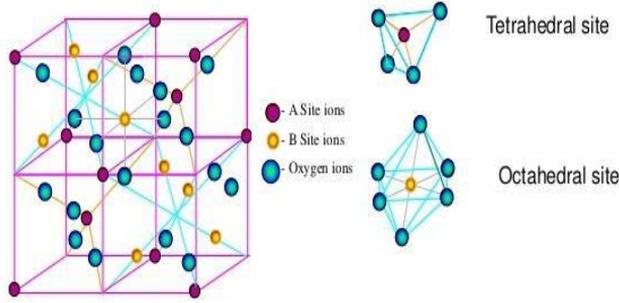
---

## 1 - مقدمة

تتميز مواد الفريت (Ferrite Materials) بأنها مواد مستقرة وسهلة التصنيع وتتمتع باستقرار بيئي [1]، لذا تم استخدامها بشكل واسع في مجال التطبيقات الطبية والالكترونية والمغناطيسية، ولاسيما الفريتات التي تمتلك بنية السبينل ( Spinal Ferrite Structure)، والتي نالت الاهتمام مؤخراً بسبب الخصائص المغناطيسية والحرارية والميكانيكية المميزة التي وظفت في العديد من التطبيقات التقنية [2,3] مثل: أنظمة التخزين المغناطيسي والتصوير بالرنين المغناطيسي وتوصيل الأدوية باستخدام حقن تحقن داخل جسم المريض وحساسات الرطوبة [3] وكمحفزات فعالة والحساسات الغازية [4] وذواكر الكمبيوتر وأجهزة الأمواج الميكروية [5]، كما وتعتبر الفريتات اللينة من أكثر المواد المغناطيسية استخداماً في التطبيقات المنخفضة التكلفة وذات الأداء الأعلى في التطبيقات ذات الترددات العالية [6]، مما دفع بالباحثين لدراسة تلك المواد ودراسة خصائصها البنيوية بشكل واسع لاستثمارها في هذه التطبيقات إما بحالتها الطبيعية أو عن طريق الاشابة بمواد أخرى لتحسين خصائصها أو من خلال استبدال عنصر مكان آخر لتبيان تأثيره على الخصائص البنيوية والمغناطيسية والضوئية وغيرها.

يكون الشكل العام لبنية الفريت نوع سبينل  $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$  حيث  $M^{2+}$  أيون معدني ثنائي التكافؤ ( $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} \dots$ ) حيث يشغل الأيون المعدني  $Fe_2^{3+}$  المواقع ثمانية الوجوه (المواقع B في بنية سبينل  $AB_2O_4$ )، ويشغل الأيون المعدني  $M^{2+}$  المواقع رباعية الوجوه (المواقع A) ويعتمد موقع الأيون المعدني في المواقع الرباعية أو الثمانية على نوع الفريت إما فريت طبيعي ويعطى بالشكل  $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$  أو معكوس  $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{-}$  أو فريت سبينل مختلط يشكل مزيج من الكاتيون لمعدنين ثنائيي التكافؤ موزع بين كلا الموقعين [5].

تتكون وحدة الخلية لفرايت السبينل [3,7] من 32 ذرة أوكسجين موزعة في بنية مكعبية متمركزة الوجود و16 أيون من الحديد ثلاثي التكافؤ و8 أيونات معدنية ثنائية التكافؤ كما هو موضح بالشكل (1).



الشكل 1 وحدة الخلية لفرايت السبينل.

تتعلق أهمية الفرايت بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتعتمد على العديد من العوامل منها شروط التحضير ودرجة حرارة التلدين وزمن التلدين ومعدلات التسخين والتبريد وزمن الخلط وتعتمد أيضاً على التركيب الكيميائي للمواد المضافة والمستبدلة في بنية السبينل [3,6,8] عند دراسة السبينل المختلط وتعتمد هذه الخصائص بشكل أساسي على التركيز، نوع أيون المعدن المستبدل وتوزعاتهم على المواقع رباعية وثمانية الوجوه [8].

جذبت فرايتات السبينل المستبدلة الكثير من الاهتمام بسبب تطبيقاتها التكنولوجية مثل الأجهزة الالكترونية والمغناطيسية والأمواج الميكروية [8]. لذا تم دراستها بشكل واسع في السنوات الأخيرة من خلال استبدال عنصر ثنائي التكافؤ مكان آخر وينسب مختلفة بغرض دراسة تأثير تغيير الكاتيونات بين المواقع الرباعية والثمانية وبالتالي تغيير الخصائص المغناطيسية والكهربائية والعازلية للمركب الناتج.

يعتبر فرايت الزنك المختلط من أهم أنواع الفرايت تكنولوجياً منذ سنوات عدة [6] حيث يستخدم في الأجهزة عالية التردد (الترددات الراديوية) وفي أفراس التسجيل ذات سرعات عالية للكتابة والقراءة [9]، لذا تم دراسة مواد فرايت الزنك بأبحاث سابقة عدة وبمعايير استبدال عديدة مثل  $(Zn\ Cu, Zn\ Mn, Zn\ Ni, Zn\ Co, \dots)Fe_2O_4$  [3,6,8,10,11,12,13,14,15].

تناولنا في هذا البحث استبدال عنصر النحاس بالزنك وبنسب مختلفة حيث يملك فرايت الزنك الطبيعي بنية مكعبية أحادية الطور ذات التركيب البلوري  $(Zn^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_BO_4^{2-}$  [6]. وينتمي لمجموعة التناظر الفراغية  $(Fd3m)$ . يعتبر فرايت النحاس مادة حديدية المغنطة ويتبلور ببنية سبينل ويأخذ التركيب البلوري له الشكل  $[Fe^{3+}]_{tet}[Cu^{2+}Fe^{3+}]_{oct}O_4^{2-}$  وبنيته إما مكعبية أو رباعية تبعاً لتركيز أيونات النحاس والمعالجة الحرارية [2]، حيث تتوزع الكاتيونات في فرايت النحاس على النحو:



حيث  $x$  عامل توزع الكاتيونات فمن أجل  $x = 1$  يأخذ طور رباعي ومن أجل  $x = 0$  يأخذ طور مكعبي. ويلعب توزع الكاتيونات في المواقع الاستبدالية في شبكة السبينل دوراً مهماً في تغيير الخصائص المغناطيسية والعازلية وغيرها من الخصائص حيث يعتمد توزع الكاتيونات بين المواقع  $A$  و  $B$  على نصف القطر الأيوني ونوع الرابطة وطريقة التحضير التي تمتلك دور فعال في الخصائص البنيوية والمغناطيسية للفرايت.

يمكن تحضير فرايت السبينل وكذلك الفرايتات المستبدلة بعدة طرائق [4,14,16] منها طريقة Sol-Gel وطريقة الترسيب المشترك وطريقة مطحنة الكرات وطريقة الاصطناع الصلب [16]، والتي تعتبر من الطرائق المستخدمة في تصنيع مواد الفرايت واستبدالها بعنصر آخر لسهولة العمل فيها فهي تعتمد على عملية طحن المواد الأولية ذات النقاوة

العالية الداخلة في تركيب المركب المراد تشكيله وبالنسب الوزنية المطلوبة وخطها للحصول على مزيج متجانس كيميائياً وبمعدات تحضير بسيطة ولا تحتاج لوقت طويل للحصول على المركب المطلوب، بالإضافة إلى أنها منخفضة التكلفة [16,17].  
يعتبر فرايت الزنك المستبدل بالنحاس مادة واعدة في العديد من التطبيقات حيث يمكن استخدامه كنواة انحراف في أنابيب صور التلفزيون وفي أجهزة الكمبيوتر وفي الهوائيات والمحرضات وفي أجهزة الذواكر والتشغيل والمحولات و..... [1,13].

## 2- أهداف البحث:

يهدف البحث إلى:

- 1 - تحضير مركبات المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  من خلال استبدال عنصر الزنك في مركب فرايت الزنك  $ZnFe_2O_4$  بعنصر النحاس (بطريقة الاصطناع الصلب) لتشكيل محلول صلب من مركبي الفرايت  $ZnFe_2O_4$  و  $CuFe_2O_4$ .
- 2 - دراسة الخصائص البنيوية للمركبات المحضرة.

## 3 - مواد وطرق البحث:

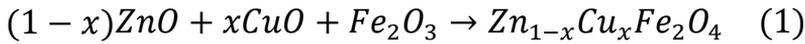
### 3-1- الأجهزة والمواد المستخدمة:

- 1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.
- 2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى  $1200^{\circ}C$ .
- 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%.

### 2-3- تحضير المركب $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ :

تم تحضير المركب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  بطريقة الاصطناع الصلب، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية المشكلة للمركب واستبدال عنصر النحاس ثنائي التكافؤ مكان عنصر الزنك بنسب مختلفة وفق الخطوات الآتية:

في البداية تم وزن مواد الأكاسيد الأولية  $ZnO$  و  $CuO$  و  $Fe_2O_3$  لتشكيل المركب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  من أجل كمية مقدارها  $5\text{ gr}$  مثلاً من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة، حيث حُسبت النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب بالاعتماد على المعادلة (1):



حيث تتغير قيم تركيز عنصر النحاس في المجال  $x = [0 - 0.8]$  بخطوة 0.2 فمن أجل الخطوة الأولى  $x = 0$  نحصل على النسب الوزنية لهذه القيمة الموضحة بالجدول (1).

بعد أخذ الأوزان وضعت في هاون عقيق وطُحنت لمدة 15 دقيقة بإضافة الأسيتون بغرض الحصول على خليط متجانس. تكرر عملية إضافة الأسيتون ثلاث مرات متتالية بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيتون في كل مرة. لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة للحصول على أفضل درجة حرارة تحضير وهي الدرجة  $675^\circ\text{C}$  لهذه النسبة.

من أجل الخطوة  $x = 0.2$  نحصل على النسب الوزنية لهذه القيمة كما هو موضح بالجدول (1).

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  و  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  مدة ست ساعات. ودراسة طيف الانعراج لكل منها باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).

تم زيادة نسبة تركيز النحاس من أجل النسب  $x = 0.4, 0.6, 0.8$  فكانت النسب الوزنية من أجل هذه القيم كما في بالجدول (1).

ونتبع نفس الخطوات السابقة في عملية الطحن وتلدين العينات عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات حتى الحصول على المركب المطلوب. ودراسة طيف الانعراج لها باستخدام جهاز (XRD).

الجدول (1) النسب الوزنية المستخدمة في تحضير المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$

$Fe_2O_3$	$CuO$	$ZnO$	الأكسيد	تركيز النحاس
3.312	0	1.688	وزن الأكسيد (gr)	$x = 0$
3.317	0.330	1.355	وزن الأكسيد (gr)	$x = 0.2$
3.322	0.661	1.015	وزن الأكسيد (gr)	$x = 0.4$
3.327	0.994	0.678	وزن الأكسيد (gr)	$x = 0.6$
3.332	1.327	0.339	وزن الأكسيد (gr)	$x = 0.8$

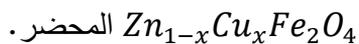
#### 4 - النتائج والمناقشة

تمت دراسة البنية البلورية للمحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  المحضر باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية  $XRD$  في المجال الزواي (20 – 85): 20.

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية  $XRD$  للمركبات المحضرة انطلاقاً من المركب  $ZnFe_2O_4$  ونسب الاستبدال لعنصر النحاس بالزنك وصولاً للمركب  $CuFe_2O_4$ ، حيث تم تلدين العينات للدرجة  $1000^\circ C$  للحصول على المركب المطلوب.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية XRD لمركبات المحلول الصلب



لُوحظ من طيوف انعراج الأشعة السينية أن المركبات المحضرة تظهر تبلوراً جيداً وأن قمم الانعراج للمركب  $ZnFe_2O_4$  النقي تتوافق مع البنية المكعبية نوع سبينل، حيث لم يلاحظ وجود إلا طور واحد مكعبي بما يتوافق مع البطاقة المرجعية (22-1012) من بنك المعلومات (JCPDS) (تم دراسته بشكل مفصل في عمل سابق) مع عدم وجود أي قمة لعناصر المواد الأولية. باستبدال عنصر النحاس بالزنك لتشكيل المحلول الصلب لوحظ أنه من أجل النسبة  $x = 0.2$  أن قمم المركب تتشكل عند درجة الحرارة  $900^\circ C$  وفق بنية مكعبية أحادية الطور وقرائن ميلر لها (422) (400) (222) (311) (220) (111) (400) (511) بما يتوافق مع بيانات البطاقة المرجعية (22-1012) من بنك المعلومات (JCPDS). لوحظ حدوث انزياح في قمم الانعراج عند هذه النسبة باتجاه الزوايا الأكبر مقارنة مع طيف الانعراج والبطاقة المرجعية لفرايت الزنك النقي.

وبزيادة نسبة محتوى النحاس لإتمام عملية الاستبدال لتشكيل المحلول الصلب نجد أنه من أجل القيمة  $x = 0.4$  تتشكل قمم المركب المتشكل نتيجة عملية الاستبدال عند درجة حرارة تليدين  $1000^\circ C$  وتظهر القمم انزياح باتجاه مركب فرايت النحاس المكعبي أي باتجاه الزوايا الأكبر.

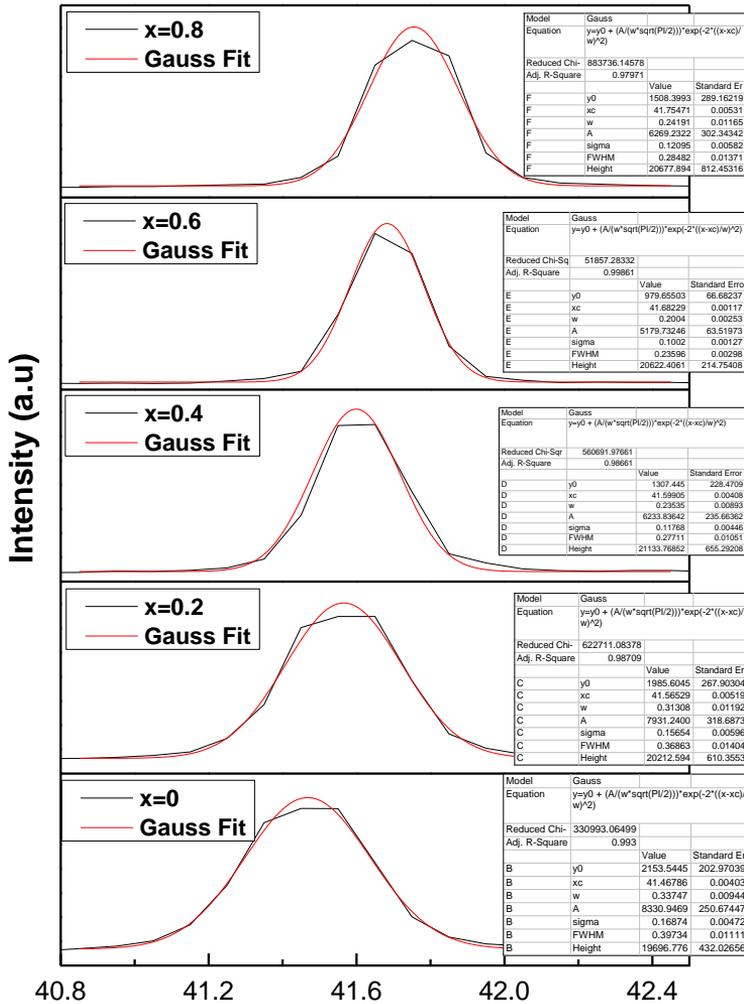
عند النسبة  $Zn_{0.4}Cu_{0.6}Fe_2O_4$  لوحظ تشكل قمم بانزياحات لا تتجاوز 10% باتجاه الزوايا الأكبر لتشكيل فرايت النحاس بالطور المكعبي.

ومن أجل النسبة  $Zn_{0.2}Cu_{0.8}Fe_2O_4$  أي أن نسبة النحاس زادت فإن القمم تعود لمركب فرايت النحاس ذو البنية المكعبية مع ظهور بعض القمم للأكاسيد الأولية بشدات منخفضة جداً وحصول تشوه للنحاس باتجاه البنية الرباعية ولكن بنسبة ضئيلة ويعزى ذلك التشوه إلى زيادة كمية النحاس في المركب المحضر.

لُوحظ أيضاً من الشكل (2) أنه بالإضافة إلى حدوث انزياح للقمم باتجاه الزوايا الأعلى فإن شدات أغلب قمم زوايا الانعراج تزداد بما يتوافق مع الشدات في البطاقة المرجعية لمركب فرايت النحاس وخاصة عند النسبة  $x = 0.8$ . ومن أجل النسبة  $x = 1$  لُوحظ حدوث تشوه لبنية فرايت النحاس بحالته النقية من البنية سينل المكعبية إلى البنية الرباعية بما يتوافق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (34-0425)

في بنك المعلومات، ويعود ذلك التشوه في الزوايا إلى تأثير *Jahn-Teller*. حددت قرائن ميلر لمركبات المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  المحضرة بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقات (34-0425)، (22-1012)، (25-0283)). تبين أن المركب  $ZnFe_2O_4$  يتبلور وفق البنية البلورية المكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية  $Fd3m$ . لُوحظ من الشكل (2) أن المحلول الصلب يحافظ على البنية المكعبية متمركزة الوجوه  $FCC$  من نمط سباينل ومجموعة تناظر فراغية  $Fd3m$ ، فالاستبدال يكون استبدالاً إيزومورفياً لأن المحلول الصلب حافظ على بنيته البلورية أثناء عملية الاستبدال ويكون المحلول الصلب مستمراً. تبين أيضاً أن المركب  $CuFe_2O_4$  يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية  $I41/amd$ .

تم إجراء عملية محاكاة *Fitting* لبيانات انعراج الأشعة السينية على المركبات المحضرة لتوضيح تغير مواقع القمم وانزياحها تدريجياً عند حصول عملية الاستبدال. يبين الشكل (3) عملية المحاكاة لقمة الانعراج الأعلى شدة الموافقة للمستوي (311). بزيادة نسبة النحاس في المحلول الصلب لُوحظ أن هذه القمة تنزاح تدريجياً نحو الزوايا الأعلى باتجاه تشكل مركب فرايت النحاس.



20

الشكل (3): عملية محاكاة غاوصية لقمة الاتعراج الموافقة للمستوي (311) ضمن المجال الزاوي

$.Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  للمحلول الصلب  $(40.8 - 42.5)^\circ$

يبين الجدول (2) موقع القمة  $2\theta$  والتعريض  $FWHM$  والشدة النسبية  $Int\%$  للقمة الأعلى شدة التي تم الحصول عليها من خلال عملية المحاكاة الغاوسية Gauss Fitting لأطياف انعراج الأشعة السينية ضمن مجال زاوي  $2\theta = (40.8 - 42.5)^\circ$ . الجدول (2): موقع القمة  $2\theta$  والتعريض  $FWHM$  والشدة النسبية  $Int\%$  التي تم الحصول عليها باستخدام المحاكاة الغاوسية لقمة الانعراج الموافقة للمستوي (311).

x	$2\theta^\circ$	$FWHM$	High%	R-square
0	41.4679	0.3973	100	<b>0.993</b>
0.2	41.5653	0.3686	100	<b>0.987</b>
0.4	41.5991	0.2771	100	<b>0.987</b>
0.6	41.6823	0.236	100	<b>0.999</b>
0.8	41.7547	0.2848	100	<b>0.98</b>

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لمركبات المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  المحضرة من أجل النسب  $x = 0 - 0.8$  باستخدام علاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية المكعبية [7,10]:

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

وباستخدام العلاقة (2) في حالة البنية الرباعية [16]:

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

وتم حساب حجم وحدة الخلية بالعلاقة (3) للبنية المكعبية:

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

وبالعلاقة (4) للبنية الرباعية:

$$V = a^2c \quad (4)$$

تم تحديد الكثافة النظرية لمركبات المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  من معطيات الأشعة السينية باستخدام العلاقة الآتية [7,18]:

$$\rho_{th} = \frac{ZM}{N_A V} \quad (5)$$

حيث  $Z$  عدد الصيغ في وحدة الخلية ويساوي 8 لمركبات الفرايت المتبلورة ببنية مكعبية و  $M$  الكتلة المولية و  $N_A$  عدد أفوغادرو و  $V$  حجم وحدة الخلية.

وتم حساب الحجم الحبيبي للمركبات المتشكلة من أجل النسب  $x = 0 - 0.8$  باستخدام علاقة ديبياي شيرر باستخدام العلاقة (6) [4,7,10]:

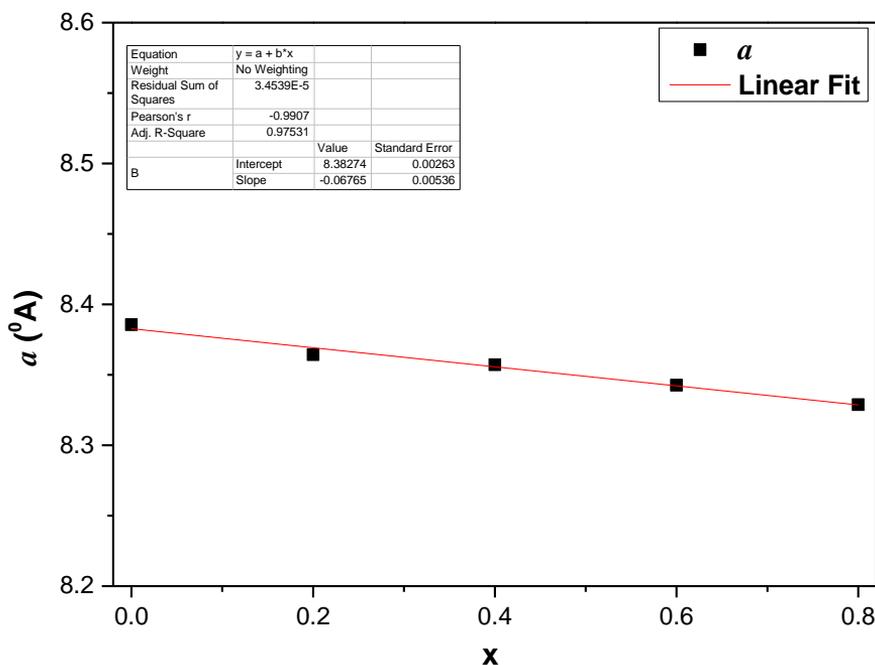
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

حيث  $D$  الحجم الحبيبي البلوري و  $K$  ثابت يعتمد على الشكل الخطي ويساوي 0.9 و  $\lambda$  طول موجة منبع جهاز الأشعة السينية المستخدم و  $\beta$  عرض القمة عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان و  $\theta$  زاوية الانعراج.

يبين الجدول (3) ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية والكثافة النظرية والحجم الحبيبي للمركبات الناتجة من أجل النسب من  $x = 0 - 0.8$ .

x	a (°A)	V(°A <sup>3</sup> )	$\rho_{th}(g/cm^3)$	D(nm)
0	8.3856	589.655	5.43	29.5
0.2	8.3643	585.187	5.463	31.5
0.4	8.3571	583.671	5.469	33.7
0.6	8.3426	580.629	5.489	34.97
0.8	8.3288	577.754	5.508	37.08
1	a = 5.7858	287.269	5.53	32.4
	c = 8.5815			

يبين الشكل (4) تغيرات ثابت الشبكة البلورية  $a$  بازدياد نسبة النحاس في المحلول الصلب المحضر.

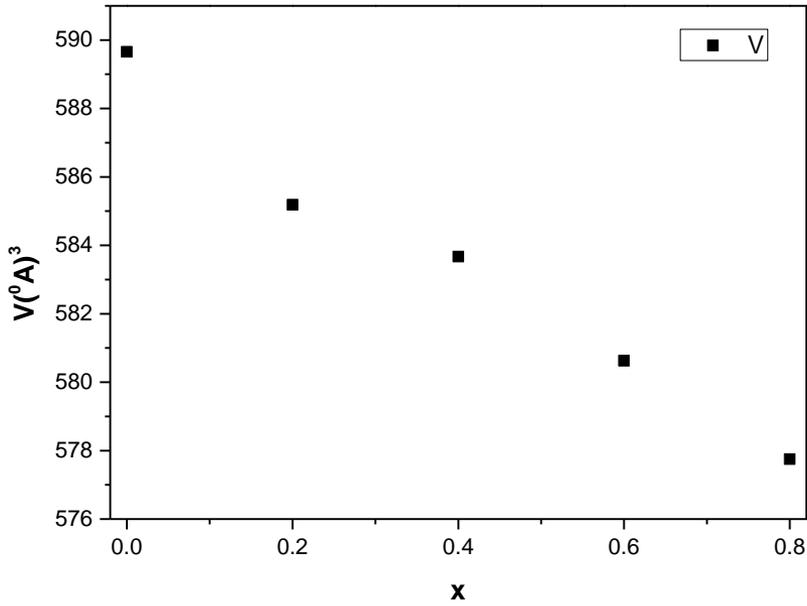


الشكل (4) تغيرات ثابت الشبكة البلورية  $a$  بازدياد نسبة النحاس في المركب



لوحظ أن ثابت الشبكة البلورية يتناقص مع زيادة نسبة النحاس الداخلة في عملية الاستبدال، ويعود ذلك إلى الاختلاف في أنصاف الأقطار الشاردية بين النحاس والزنك، أي إلى استبدال أيونات النحاس ذات نصف القطر الأصغر بأيونات الزنك، مما يسبب تغيير في مواقع الكاتيون وهذا يؤثر على ثابت الشبكة بشكل عام [1,3,18].

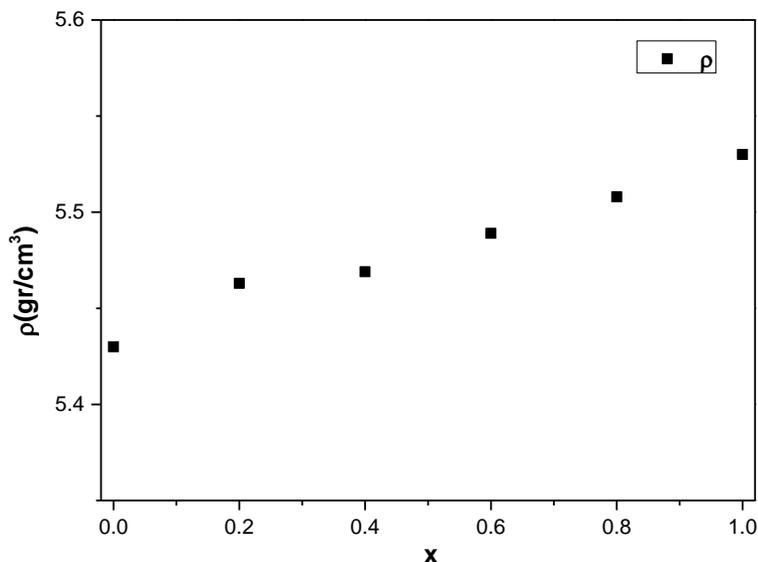
يبين الشكل (4) تغيرات حجم وحدة الخلية الأساسية مع زيادة نسبة النحاس في المحلول الصلب المحضر.



الشكل (4) تغيرات حجم وحدة الخلية الأساسية مع زيادة نسبة النحاس في المحلول الصلب المحضر.

لُوحظ من الشكل تناقص حجم وحدة الخلية الأساسية مع زيادة نسبة النحاس في المحلول الصلب وذلك بسبب تناقص ثابت الشبكة البلورية.

يبين الشكل (5) تغيرات الكثافة النظرية  $\rho_{th}$  مع زيادة نسبة النحاس في المركب المحضر.



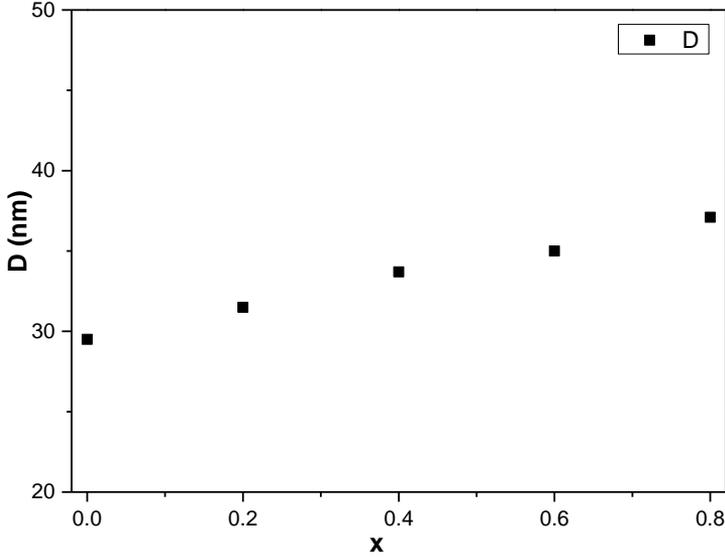
الشكل (5) تغيرات الكثافة النظرية مع زيادة نسبة النحاس في المحلول الصلب المحضر.

يُلاحظ من الشكل تزايد الكثافة بزيادة النسبة اللاستيكيومترية للنحاس في المركب المصنع و يعود ذلك إلى تناقص ثابت الشبكة البلورية مع زيادة نسبة النحاس لأن استبدال الزنك بالنحاس لم يغير بشكل كبير الكتلة المولية للمركب الناتج حيث يتم استبدال ذرة الزنك ذو الكتلة المولية  $65.38 \text{ g.mol}^{-1}$  بذرة النحاس ذو الكتلة المولية  $63.546 \text{ g.mol}^{-1}$  [7,18].

يمكن القول أن استبدال عنصر النحاس بعنصر الزنك يشكل محلول صلب مستمر. يعود هذا إلى تقارب أنصاف أقطار الأيونات المستبدلة

$r_{Cu^{+2}}(0.73 \text{ \AA}) < r_{Zn^{+2}}(0.74 \text{ \AA})$  بشكل كبير. وهذا ما جعل الاستبدال الإيزومورفي للنحاس بعنصر الزنك أمراً سهلاً إذ أمكن الحصول على محلول صلب مستمر.

يبين الشكل (6) تغيرات حجم الحبيبات البلورية مع زيادة نسبة النحاس في المركب المحضّر.



الشكل (6) تغيرات حجم الحبيبات البلورية مع زيادة نسبة النحاس في المركب المحضّر. يُوجّه من الشكل (6) زيادة حجم الحبيبات بازدياد تركيز النحاس، حيث تشير القمم العريضة في طيوف الأشعة السينية إلى ذلك.

### الاستنتاجات:

- 1 - حُضرت مركبات المحلول الصلب  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  بطريقة الاصطناع الصلب المنخفضة التكلفة وبمواد أولية سهلة بنجاح.
- 2 - أظهرت الدراسة البنيوية أن المركب يتشكل عند درجة الحرارة  $1000^\circ\text{C}$  من أجل معظم نسب الاستبدال ومن أجل النسبة  $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  يتشكل عند الدرجة  $900^\circ\text{C}$ .
- 3 - يظهر المركب المحضر تبلور جيد وفق بنية مكعبية أحادية الطور من نمط سبينل لفرايت الزنك  $ZnFe_2O_4$ .
- 4 - يُحافظ المحلول الصلب وفق نسب الاستبدال المختلفة على البنية المكعبية حتى النسبة  $x = 0.8$ .
- 5 - لُوِحظ انزياح القمم باتجاه الزوايا الأعلى مع زيادة نسبة استبدال النحاس بالزنك أي باتجاه فرايت النحاس  $CuFe_2O_4$  المكعبي.
- 6 - حدث عند النسبة  $x = 1$  تشوه في البنية المكعبية نحو البنية الرباعية لفرايت النحاس بحالته الطبيعية بسبب صغر نصف القطر الأيوني للنحاس واختلاف توزيع الكاتيون بين النحاس والزنك على المواقع الرباعية.
- 7 - تناقصت قيم ثابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية الأساسية مع زيادة تركيز النحاس.
- 8 - تزايدت الكثافة بزيادة النسبة اللاستيكمترية للنحاس في المركب المصنع وذلك يعود إلى تناقص ثابت الشبكة البلورية مع زيادة نسبة النحاس.
- 9 - وُجِد أن المركب المحضر ذو بنية نانوية حيث أن متوسط حجم الحبيبات وفق علاقة ديبياي شرر يتراوح في المجال  $(29.5 - 37.08)\text{nm}$ .

### التوصيات:

نوصي بـ

- 1 - دراسة توزع الكاتيونات بشكل مفصل وانتقالها بين المواقع الرباعية والثمانية بازدياد نسبة النحاس والتغيرات التي تطرأ عليها.
- 2 - تأثير إدخال النحاس بنسب مختلفة على الخصائص المغناطيسية للمركب والعازلية.
- 3 - دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب المحضر.

المراجع:

- [1]- Hammad, T. M., Salem, J. K., Amsha, A. A., & Hejazy, N. K. (2018). Optical and magnetic characterizations of zinc substituted copper ferrite synthesized by a co-precipitation chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, 741, 123-130.
- [2]- Verma, K., Kumar, A., & Varshney, D. (2013). Effect of Zn and Mg doping on structural, dielectric and magnetic properties of tetragonal CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Current Applied Physics**, 13(3), 467-473.
- [3]- Shahbaz Tehrani, F., Daadmehr, V., Rezakhani, A. T., Hosseini Akbarnejad, R., & Gholipour, S. (2012). Structural, magnetic, and optical properties of zinc-and copper-substituted nickel ferrite nanocrystals. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, 25(7), 2443-2455.
- [4]- Hankare, P. P., Patil, N. M., Patil, R. P., Patil, D. R., & Delekar, S. D. (2013). Structural, electrical and magnetic properties of copper substituted Zn–Mn ferrites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 24(10), 4028-4032.
- [5]- Banerjee, M., Verma, N., & Prasad, R. (2007). Structural and catalytic properties of Zn<sub>1-x</sub> Cu<sub>x</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of materials science**, 42(5), 1833-1837.
- 6- Maria, K. H., Choudhury, S., & Hakim, M. A. (2013). Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites. **International Nano Letters**, 3(1), 1-10.
- [7]- Sharma, S., Kumar, D., Kumar, S., Goyat, M. S., & Mandal, P. (2018). Structural and optical properties of Cu incorporated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles prepared by wet chemical route. **Materials Chemistry and Physics**, 212, 292-297.
- [8]- Mahmoud, M. H., Hassan, A. M., & Said, A. E. A. A. (2016). The Effect of Cu Substitution on Structural, Magnetic and Catalytic Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by Microwave Combustion Method. **Int. J. New. Hor. Phys.** 3(1), 29-33.
- [9]- Rana, M. U., Ul-Islam, M., Ahmad, I., & Abbas, T. (1998). Determination of magnetic properties and Y–K angles in Cu–Zn–Fe–O system. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 187(2), 242-246.

- [10]- Jain, A., Baranwal, R. K., Bharti, A., Vakil, Z., & Prajapati, C. S. (2013). Study of Zn-Cu ferrite nanoparticles for LPG sensing. **The Scientific World Journal**, 2013.
- [11]- Gangaswamy, D. R. S., Varma, M. C., Bharadwaj, S., Sambasiva Rao, K., & Rao, K. H. (2015). Comparison study of structural and magnetic properties of magnesium-substituted nickel-zinc ferrites synthesized by solid-state and sol-gel routes. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 28(12), 3599-3606.
- [12]- Chatterjee, B. K., Dey, A., Ghosh, C. K., & Chattopadhyay, K. K. (2014). Interplay of bulk and surface on the magnetic properties of low temperature synthesized nanocrystalline cubic  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0.00, 0.02, 0.04$  and  $0.08$ ). **Journal of magnetism and magnetic materials**, 367, 19-32.
- [13]- Fayek, M. K., Ata-Allah, S. S., Roumaih, K., & Ismail, S. (2009). Thermoelectric power properties of Zn substituted Cu-Ga spinel ferrites. **Materials Letters**, 63(12), 1010-1012.
- [14]- Gabal, M. A., Al Angari, Y. M., & Al-Juaid, S. S. (2010). A study on Cu substituted Ni-Cu-Zn ferrites synthesized using egg-white. **Journal of Alloys and Compounds**, 492(1-2), 411-415.
- [15]- Mohanty, D., Satpathy, S. K., Behera, B., & Mohapatra, R. K. (2020). Dielectric and frequency dependent transport properties in magnesium doped  $CuFe_2O_4$  composite. **Materials Today: Proceedings**, 33, 5226-5231.
- [16]- Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of  $MFe_2O_4$  ( $M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn$ ) nanoparticles. **Nanomaterials**, 11(6), 1560.
- [17]-Cao, Y., Jia, D., Hu, P., & Wang, R. (2013). One-step room-temperature solid-phase synthesis of  $ZnFe_2O_4$  nanomaterials and its excellent gas-sensing property. **Ceramics International**, 39(3), 2989-92994.
- [18]-Ajmal M, Maqsood A(2008).Structural,electrical and magnetic properties of  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ferrites( $0\leq x\leq 1$ ). **Journal of Alloys and Compounds**,460,54-59.